Ю.С. ЮСФИН, Н.Ф. ПАШКОВ

МЕТАЛЛУРГИЯ ЖЕЛЕЗА





УЧЕБНИК ДЛЯ ВУЗОВ

Ю. С. ЮСФИН, Н. Ф. ПАШКОВ

МЕТАЛЛУРГИЯ ЖЕЛЕЗА

Рекомендовано учебно-методическим объединением
по образованию в области металлургии в качестве учебника
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению Металлургия



МОСКВА
ИКЦ «АКАДЕМКНИГА»
2007

УДК 669.0
ББК 34.327
Ю 88

Рецензент доктор технических наук,
профессор Г.Н. Еланский

Юсфин Ю.С., Пашков Н.Ф.
Металлургия железа: учебник для вузов. — М. : ИКЦ «Академкнига», 2007. — 464 с.: ил.
ISBN 978-5-94628-246-8

Учебник посвящен бездоменной технологии производства черных металлов из природного и техногенного сырья. Он создан на основе многолетнего опыта преподавания специальных учебных дисциплин в Московском государственном институте стали и сплавов (технологическом университете).

С использованием накопленного экспериментального и производственного материала рассмотрены технологии и проанализированы экологические характеристики новых процессов.

В основе научного анализа явлений, протекающих при бездоменном получении черных металлов, лежат новейшие достижения физической химии, теплофизики и теплоэнергетики, газодинамики и других фундаментальных дисциплин. Впервые приведены расчеты экобалансов различных технологий.

Для студентов и аспирантов высших учебных заведений, а также для научных и инженерно-технических работников предприятий металлургической промышленности.

Учебное издание

Юсфин Юлиан Семенович, Пашков Николай Фомич

МЕТАЛЛУРГИЯ ЖЕЛЕЗА

Редактор *Л.С. Аюпова*
Художник *И.А. Слюсарев*
Корректор *Н.А. Самсонова*
Компьютерный дизайн и верстка *С.Н. Лаврентьева*

ИД № 04284 от 15.03.2001

Подписано в печать 05.04.2007. Формат 60×90/16. Гарнитура NewtonC.
Печать офсетная. Печ. л. 29. Тираж 2000 экз. Тип. зак. № 10062

Издательско-книготорговый центр «Академкнига»
117997, Москва, Профсоюзная ул., 90

По вопросам поставок обращаться в Книготорговое объединение «АкадемикА»
Россия, 117997, г. Москва, Профсоюзная ул., 90

Тел.: (495) 334-73-18; 334-89-98. Факс: 8-499-724-39-76. E-mail: akademika@maik.ru; svmash@maik.ru

Отпечатано с готовых диапозитивов в ОАО «Марийский полиграфическо-издательский комбинат», 424002, г. Йошкар-Ола, ул. Комсомольская, 112

ISBN 978-5-94628-246-8

Памяти нашего учителя
Анатолия Николаевича Похвиснева
посвящается

ПРЕДИСЛОВИЕ

В 1994 году вышла в свет книга «Новые процессы получения металла. Металлургия железа» – один из первых учебников, посвященных анализу технологии получения черных металлов из природного и техногенного сырья. Прошедшие годы подтвердили своевременность подобного издания, получившего положительные отзывы читателей. Название настоящего учебника «Металлургия железа» наиболее точно отражает суть нового технологического направления наряду с «металлургией чугуна», «металлургией стали», «электрометаллургией стали», «металлургией ферросплавов».

Оправдались и прогнозы, приведенные в первом издании относительно места металлургии железа в мировом производстве черных металлов. И в XXI веке основное количество черных металлов будут получать по традиционной схеме «доменная печь–конвертор» и вряд ли эта величина будет менее 75–80%. Однако роль бездоменных технологий будет неуклонно возрастать, что связано с появлением в начале XXI века новых факторов.

Это, во-первых, неуклонный и в последние годы резкий рост доли техногенного сырья в металлургической шихте. Наши предположения о важнейшей роли металлургической промышленности в решении проблемы утилизации промышленных и бытовых отходов, высказанные еще двадцать лет назад, полностью подтвердились на практике. При этом важно, что технологии металлургии железа из-за своей гибкости, разнообразия условий часто наиболее пригодны для утилизации техногенных, в том числе и экологически опасных отходов.

Во-вторых, использование металлургических отходов обострило решение проблемы комплексного использования сырья. Извлечение одного металла с потерями сопутствующих элементов – это наше прошлое. Современные агрегаты металлургии железа, как правило, наиболее полно отвечают условиям комплексного использования сырья.

В-третьих, промышленность не может ныне игнорировать резко ужесточившиеся экологические требования. Принятие концепции

устойчивого развития означает начало эры «экологически чистого производства»: эры минимизации расходов энергетических, материальных и прочих ресурсов, рециклинга материалов, подавления выбросов в окружающую среду преимущественно технологическими приемами.

В книге впервые приведены расчеты экобалансов различных технологий бездоменной металлургии в сравнении с доменным производством, которые доказывают преимущество первой.

Проявившаяся в самое последнее время и, на первый взгляд, неожиданная тенденция строительства установок металлургии железа на горно-обогатительных комбинатах поставила задачу обучения процессам бездоменной металлургии нового контингента работников.

Основное содержание учебника основано на первом издании. В его основе – многолетний опыт чтения разделов специальных курсов и целиком новых специальных дисциплин в Московском государственном институте стали и сплавов (технологическом университете). При подготовке учебника авторы стремились использовать весь экспериментальный и производственный материал, накопленный в научных исследованиях и промышленности с учетом новейших достижений физической химии, теплофизики и теплоэнергетики, газодинамики и других фундаментальных дисциплин.

Во втором издании значительно расширен излагаемый материал за счет вновь разработанных перспективных процессов. К таким процессам относится новый российский процесс «Ромелт».

Однако по-прежнему наибольшую трудность представляет отбор из большого фактического материала наиболее важных и общих закономерностей, относящихся как к крупномасштабным, используемым в промышленности технологиям, так и к перспетивным, но еще проходящим стадию проверки, процессам.

Во втором издании учтены замечания и предложения читателей. Направляйте ваши пожелания и предложения на наш сайт в Интернете: http://www.rtp.misis.ru/

Заслуженный деятель науки РФ,
профессор, доктор технических наук
Ю.С. Юсфин

РАЗВИТИЕ ВНЕДОМЕННЫХ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

1.1. Классификация внедоменных методов получения железа. Некоторые определения

Восстановление железорудных материалов внедоменной печи проводят с разными целями. Иногда этот процесс называют предварительным восстановлением, а материалы, полученные таким образом, предварительно восстановленными. Эта терминология не точна. Для дальнейшего использования этих материалов (в любых металлургических агрегатах) основное значение имеет, сколько металла образовалось при восстановлении руды. В связи с этим более правильно называть восстановленные руды металлизованными (или частично *металлизованными*, если степень восстановления невелика), а их качество оценивать специальной величиной – *степенью металлизации*, которая представляет отношение содержания металлического железа в материале к общему (т. е. сумме окисленного и металлического железа) содержанию железа в нем, %:

$$\eta_{мет} = (Fe_{мет} / Fe_{общ}) \cdot 100. \quad (1.1)$$

Зная содержание общего железа и степень металлизации, можно определить количество металлического железа (по массе), поступающего в агрегат. Иногда используется понятие *эффективной степени металлизации*:

$$\eta^{эф}_{мет} = \eta_{мет} + 6[C], \quad (1.2)$$

где [C] – содержание углерода в металлизованном материале, %.

Формула (1.2) – эмпирическая, но смысл ее вполне ясен. Углерод, присутствующий в металлизованном материале, в ходе переплава может отнимать оставшийся кислород оксидов железа: $FeO + C = Fe + CO$, причем на 1 кг железа требуется 12/56 = 0,214 кг углерода. Считая (с небольшой погрешностью), что содержание общего железа в металлизованном материале близко к 100%, можно принять, что каждые пять ча-

стей углерода дают один дополнительный процент металлизации. Впредь также под термином «руда» следует понимать любой железорудный материал: руда, агломерат, окатыши, концентрат и т. д.

Завершенность процесса металлизации можно определить и с помощью термина «степень восстановления руды», характеризующего относительное количество связанного с железом кислорода, удаленного в процессе восстановления:

$$R_k = O_{уд}/O_{Fe(исх)} = (O_{Fe(исх)} - O_{Fe(кон)})/O_{Fe(исх)}, \quad (1.3)$$

где R_k – степень восстановления; $O_{уд}$ – масса удаленного при восстановлении кислорода; $O_{Fe(исх)}$ и $O_{Fe(кон)}$ – масса кислорода, связанного с железом в исходном и конечном состоянии соответственно.

При высоких степенях восстановления можно с достаточной точностью считать, что оставшийся в продукте оксид железа представлен FeO. В этом случае для гематитового сырья

$$R_k = 0{,}333 + 0{,}667\eta_{мет}, \quad (1.4)$$

для магнетитового сырья

$$R_k = 0{,}25 + 0{,}75\eta_{мет}. \quad (1.5)$$

Следует обратить внимание на использование ряда терминов, характеризующих новые способы производства металла. В специальной литературе встречаются такие наименования, как металлизация сырья, прямое получение железа, бездоменная (внедоменная) металлургия железа, бескоксовая металлургия железа. На наш взгляд, ни один из них полностью не охватывает существа технологий и процессов, поэтому не имеет явных преимуществ. Особенно неточен термин «прямое получение железа», поскольку по смыслу это не может быть ничем иным, как получением конечной стали из исходной руды в одном агрегате. Более чем за 2000-летнюю историю металлургии такого процесса создано не было, исключением является сыродутный горн – наименее эффективный из всех известных металлургических агрегатов. Даже старый, сопряженный с большими потерями железа способ передела чугуна в кричных горнах оказался более выгодным, чем сыродутный процесс.

Практически все используемые в настоящее время в промышленности или проходящие промышленную проверку процессы являются двухэтапными (получение первичного металла или полупродукта и переплав его в сталеплавильных печах). Видимо, по аналогии с понятиями металлургии чугуна и металлургии стали новое направление можно было бы назвать *металлургией железа*.

Большое число предложенных способов для металлургии железа приводит к необходимости их классификации. Наиболее предпочтительной, по мнению большинства специалистов, является классификация по *виду получаемого продукта*:

- получение частично металлизованных (степень металлизации 30–50%) материалов для доменных печей;
- получение высокометаллизованного продукта (степень металлизации 85–95%) в твердом виде (губчатого железа) для переплавки в сталеплавильных агрегатах с получением стали;
- получение металлизованного продукта в пластическом состоянии (кричного железа) для различных целей, в том числе как вариант пирометаллургического обогащения труднообогатимых, бедных и комплексных руд;
- получение жидкого металла (чугуна или полупродукта) для переплава в сталеплавильных печах.

1.2. Сравнение некоторых характеристик процессов металлургии чугуна и металлургии железа. Причины развития металлургии железа

Возможности переработки бедных железных руд

Доменный процесс обеспечивает получение кондиционного чугуна из железных руд с любым содержанием железа, при этом содержание железа влияет лишь на технико-экономические показатели процесса. Металлизация бедных руд (применение для этих целей металлургии железа) может быть эффективна лишь для получения кричного железа и жидкого металла. Частично металлизованные материалы и губчатое железо получать из бедных руд неэффективно. При получении частично металлизованных материалов из бедных руд необходимо затратить большее количество тепла на нагрев пустой породы и увеличить расход восстановителя, обусловленный диффузионными затруднениями при восстановлении оксидов железа. Производство губчатого железа из руд, содержащих более 2,5–3,0% пустой породы, приводит к резкому росту расхода электроэнергии в процессе плавки металлизованных окатышей в электросталеплавильных печах из-за резкого увеличения количества шлака.

Наличие примесных элементов

Доменная печь в состоянии полностью обеспечить получение кондиционного по сере чугуна. Удаление из чугуна меди, фосфо-

ра, мышьяка в доменной печи невозможно. Низкотемпературные процессы получения губчатого железа не обеспечивают удаления попутных элементов. Иными словами, все попутные элементы, присутствующие в исходной руде, остаются в губчатом железе и попадают в сталеплавильный агрегат. Это же относится к получению кричного металла (здесь возможна некоторая степень удаления серы). Получение жидкого металла позволяет удалить из процесса летучие элементы (цинк, щелочные металлы), а степень удаления серы, мышьяка и фосфора зависит от режима процесса.

Физические свойства руды

В доменной печи перерабатывают исключительно кусковой железорудный материал, причем размер кусков не должен быть менее 3–5 мм. Отсюда вытекает необходимость процесса окускования руд (агломерация, производство окатышей). Это требование остается обязательным для процессов получения губчатого и кричного железа в шахтных и вращающихся печах. Низкотемпературная металлизация измельченных руд возможна в специальных агрегатах (например, аппараты кипящего слоя). Для большинства способов внедоменного получения жидкого металла размер кусков руды не имеет значения, поэтому возможно исключение из металлургического передела дорогостоящих процессов окускования мелких руд.

Использование недефицитных видов топлива

Современные доменные печи в качестве топлива используют только металлургический кокс. Прежде всего это связано с высокими прочностными качествами кокса, сохраняющимися при высоких температурах. Ни один из известных ныне видов твердого топлива не может в этом отношении конкурировать с коксом.

В настоящее время большинство известных способов и технологий металлургии железа не требуют использования кокса в качестве компонента шихты. Могут быть использованы полученные различным способом восстановительные газы (в основном при производстве губчатого железа), недефицитные виды каменного угля, бурые угли и продукты их переработки, нефтепродукты и др.

Использование новых видов энергии

Несмотря на то что использование энергии плазмы, атомной и других новых источников энергии для доменного производства не

исключается, наибольший эффект от их применения наблюдается при внедоменном получении металла. Это повышает шансы новых технологий в конкуренции с доменным процессом в обозримом будущем.

1.3. Новые условия развития металлургии в XXI веке

В XXI веке металлургия столкнется с совершенно новыми внешними условиями существования мирового хозяйства. Рассмотрим основные из них.

1. Резкое сокращение или для отдельных регионов полное исчезновение месторождений чистых по примесям железных руд. По нашим расчетам, в Российской Федерации лишь на отдельных участках месторождений Курской магнитной аномалии сохранятся некоторые запасы железных руд, свободных в основном от попутных элементов. Изменится и само понятие «чистая руда». В XXI веке уже будет невозможно игнорировать содержание элементов в 0,001% и более. Таким образом, железные руды, попадающие в разработку, будут относиться к классу комплексных руд, а технология, основанная на извлечении лишь одного элемента (железа), в XXI веке не будет иметь права на существование. Поэтому оценивать перспективы того или иного процесса следует с учетом возможности комплексного использования сырья и величины допускаемых в процессе безвозвратных потерь компонентов.

2. Ужесточение требований к расходу невозобновляемых источников энергии. Приоритет в использовании нефти и природного газа по-прежнему сохраняет транспорт, химическая и фармацевтическая промышленность, энергетика и коммунально-бытовое хозяйство. Лимиты использования этих видов топлива для металлургии будут неуклонно снижаться, поэтому наиболее перспективными окажутся процессы, не связанные со значительными расходами нефти и природного газа.

3. В XX веке окончательно сформировались мировые рынки сырья и металлов. На сегодняшний день для многих металлургических производств России стало более выгодным использовать сырые материалы и топливо, импортируемые из зарубежных стран. В XXI веке эта тенденция будет только усиливаться.

4. Резко возрастут требования к качеству окускованного сырья и черных металлов. За рубежом требования к продукции сегодня по многим параметрам более жесткие, чем российские. Поэтому преимущества получат процессы, обеспечивающие более высокое качество продукции, — это новое явление для российской сферы производства чугуна и стали.

5. Глобальный рециклинг станет составной частью мирового хозяйства. Предприятия, перестроившие свое производство в направлении возможностей переработки отходов «чужих» отраслей (золошлаковые отходы энергетики, замасленная окалина, отходы хроматного производства и др.), получат ощутимые экономические преимущества.

1.4. Получение и проплавка в доменных печах металлизованных материалов

Проплавка металлизованных железорудных материалов в доменных печах должна снижать расход углерода-восстановителя за счет уменьшения количества углерода, идущего на прямое восстановление оксидов железа, а также уменьшения расхода тепла на этот процесс. Известно, что кроме удовлетворения потребностей доменной плавки в тепле (в этом случае говорят, что кокс является источником углерода-теплоносителя), кокс выполняет и другую ответственную роль – участвует в формировании чугуна, т. е. восстанавливает трудновосстановимые (практически не восстанавливаемые газом-восстановителем) оксиды кремния, марганца и другие, а также железа (в этом случае говорят об углероде-восстановителе). Однако оксиды железа можно восстанавливать и газом, а прямое восстановление железа (активно проявляющее себя при высоких температурах > 900–1000 °С) имеет место в основном лишь потому, что в зоне высоких температур железо не полностью восстановлено газом до металла, а частично остается в виде FeO. Для условий современной доменной плавки (сравнительно невысокий расход кокса и обусловленное этим небольшое количество газа-восстановителя – продукта неполного сгорания углерода кокса и других топлив) такое положение закономерно, свидетельством чего является близость к равновесному составу газа по отношению к FeO в зоне температур 800–1000 °С. В связи с этим, в большинстве современных доменных печей восстанавливается углеродом кокса не более 20–30% железа. Применение частично металлизованных железорудных материалов позволяет снизить эту величину, а следовательно, и расход углерода-восстановителя и общий расход кокса.

Для подтверждения этой мысли и количественной оценки снижения расхода кокса проведем некоторые несложные расчеты. Исходные данные (выносом пыли из доменной печи пренебрегаем): состав чугуна: [C] 4,5%; [Mn] 0,4%; [Si] 0,4%; [P] 0,05%; базовый (исходный) расход кокса 500 кг/т чугуна; содержание углерода в коксе 85%; содержание золы в коксе 10%; основность шлака (CaO : SiO) = 1,2; соотношение между углеродом, сжигаемым на фурмах ($C_ф$), и углеродом, расходуемым на прямое восстановление оксидов (C_d), 3:1.

Тогда (расчет ведут на 1 т чугуна) расход углерода на плавку составит 500·0,85 = 425 кг/т.

Количество углерода, расходуемого на тепловые и восстановительные процессы (т. е. общий расход углерода за вычетом переходящего в чугун), 425 – 45 = 380 кг/т.

Количество углерода, расходуемого на восстановление C_d : 380 · 0,25 = 95 кг/т.

Из этого количества на восстановление марганца, кремния и фосфора расходуется

$$\{[Mn]\ 12/55 + [Si]\ 24/28 + [P]\ 60/62\}\cdot 10 = 4{,}8 \text{ кг/т.}$$

Следовательно, на прямое восстановление железа идет 95 – 4,8 = = 90,2 кг/т. При степени металлизации доменной шихты $\eta_{мет}$ = 40%, предполагая (с небольшой погрешностью), что снижение расхода углерода, идущего на прямое восстановление оксидов железа, пропорционально степени металлизации шихты, получаем уменьшение расхода углерода: 90,2 · 0,4 = 36,1 кг/т, и экономия углерода (или, что то же, – кокса) составит (36,1/425) · 100 = 8,5%.

Наряду с этим имеет место экономия тепла за счет сокращения эндотермического эффекта реакции восстановления низшего оксида железа углеродом (принимаем восстановление свободного оксида железа), т. е. $FeO + C = Fe + CO$ – 152,67 МДж или 12,72 МДж/кг С. При снижении расхода углерода на 36,1 кг/т экономия тепла составит 12,72 · 36,1 · 0,001 = 459 кДж/кг чугуна.

В обычных условиях доменной плавки расход тепла (рассчитанный с учетом подлинных затрат тепла на процесс) колеблется в пределах 5,5–6,7 МДж/кг. Принимая среднее значение равным 6,1 МДж/кг, получаем экономию тепла: (459/6100)·100 = 7,5%. Наконец, имеется еще одна значительная причина снижения расхода кокса – уменьшение выхода шлака за счет снижения прихода золы с коксом. Итоговая экономия кокса пока неизвестна. Задав ориентировочную величину экономии 15%, получаем снижение прихода золы в печь: 500 · 0,15.0,1 = 7,5 кг/т. Кроме того, не требуется вводить флюс на ошлакование этого количества золы: 7,5 · 1,2 = 9,0 кг/т. Получаем общее снижение выхода шлака: 7,5 + 9,0 = 16,5 кг/т.

Обычно считают, что каждый дополнительный 1 кг шлака требует перерасхода кокса в размере 0,2 кг, тогда экономия кокса за счет уменьшения выхода шлака составит 16,5 · 0,2 = 3,3 кг/т и относительная экономия (3,3/500) – 100 = 0,7%. Итак, суммарная экономия кокса составит 8,5 + 7,5 + 0,7 = 16,7%, или, как принято считать, 4,2% на каждые 10% металлизации шихты. Приведенный расчет является приближенным и позволяет получить лишь порядок искомой величины,

однако он хорошо совпадает с данными промышленных плавок (4–7% на каждые 10% металлизации шихты при общей степени металлизации 10–50%). При дальнейшем росте степени металлизации шихты эффект существенно снижается.

Таким образом, целесообразность получения частично металлизованных материалов для их проплавки в доменной печи связана с соотношением восстановителя, затраченного на частичную металлизацию, и кокса, сэкономленного в доменной печи, а также с ценами на топливо. Дать общие рекомендации в этом случае не представляется возможным, и для различных режимов они будут различными.

1.5. Твердофазные методы получения первичного металла

1.5.1. Общие характеристики

Перспективы развития процесса получения первичного металла связаны с рядом основополагающих условий.

1. Восстановление проводят в твердофазной области. Жидкие продукты процесса отсутствуют. Следовательно, пустая порода от металла не отделяется, и весь полученный продукт (вместе с пустой породой) направляют в сталеплавильный агрегат (главным образом, в электросталеплавильную печь). Исходя из условий экономичности электросталеплавильного производства (минимальное количество шлака), необходимо предъявлять жесткие требования к содержанию пустой породы в исходном железорудном сырье. Ее количество в металлизованном материале не должно превышать 4,5–5,0%. Нетрудно подсчитать, что содержание железа в железорудном материале, например в магнетитовом концентрате, должно составлять (100–3)0,724 – ~70%, где 0,724 – содержание железа в Fe_3O_4 (168 : 232).

Таким образом, первое условие реализуемости твердофазных методов процесса получения первичного металла – наличие очень богатой или легкообогатимой бедной железной руды.

2. При восстановлении при низких температурах удаления вредных примесей (фосфор, мышьяк, медь и др.) не происходит вовсе, сера в очень небольшой степени может переходить в газообразную фазу. Между тем для получения качественной стали без значительного перерасхода энергии необходимо, чтобы губчатое железо содержало минимальное количество вредных примесей. Следовательно, второе обязательное условие реализуемости обсуждаемого процесса – низкое содержание вредных примесей в исходном железорудном материале (менее 0,01–0,02%).

3. К качественным сталям предъявляются повышенные требования к содержанию в них ряда металлов, относящихся к группе полезных примесей (никель, титан, хром, ванадий и т. д.), так как для ряда сталей эти элементы нежелательны. Поэтому для получения губчатого железа наиболее благоприятным железорудным сырьем является не только богатая по железу, но и чистая по примесным элементам железная руда. Это – третье условие реализуемости процесса получения губчатого железа.

4. Для твердофазных методов получения первичного металла в перспективе наиболее пригодны агрегаты и способы, использующие газ-восстановитель. Все попытки применения в качестве восстановителя твердых топлив были неудачными. Четвертое условие реализации процесса получения губчатого железа – наличие способов и устройств для получения восстановительного газа.

До настоящего времени это условие успешно реализовывалось конверсией природного газа. Видимо, не составит труда получать газ-восстановитель из жидких топлив. Однако запасы жидкого и газообразного топлива в земной коре быстро истощаются. Поэтому будущее производства губчатого железа в широких масштабах связано с нахождением экономически выгодных и экологически приемлемых методов газификации твердых топлив.

5. Продуктом восстановления железорудных материалов при низких температурах является губчатое железо, названное так из-за своеобразного внешнего вида – очень высокой пористости, а следовательно, огромной суммарной поверхности. Свежевосстановленное губчатое железо реализует свою избыточную поверхностную энергию окислением металла, поэтому металлизованный материал обладает повышенной склонностью к окисляемости и даже к самовозгоранию (пирофорность железа), причем чем ниже температура восстановления, тем в большей степени проявляются эти свойства. В результате при производстве губчатого железа, особенно с дальнейшим учетом его транспортировки, необходимо принимать специальные меры для подавления его окисления и самовоспламенения (т. н. пассивация металлизованных материалов). Эти дополнительные затраты часто остаются без внимания при общем подсчете расхода ресурсов на процесс.

Таким образом, получение первичного металла низкотемпературной восстановительной обработкой требует обязательного выполнения ряда условий, без которых обсуждение ресурсоемкости процесса не имеет смысла.

1.5.2. Расход ресурсов и выбросы при низкотемпературной технологии получения первичного металла

1.5.2.1. Расход энергии

При самых простых соотношениях:

$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO$ и $(3 \cdot 22,4)/(2 \cdot 56) = 0,6$ м^3 CO на 1 кг железа или 600 м^3 CO/т металлического железа. При использовании водорода или смеси монооксида углерода и водорода эта цифра меняется.

При содержании в металлизованном продукте около 80% металлического железа (что соответствует содержанию 5% пустой породы, 2% углерода и степени металлизации 90%) и степени использования восстановительной способности газа-восстановителя:

$$\eta = \frac{CO_2 + H_2O}{CO + CO_2 + H_2 + H_2O} = 0,4,$$

где CO, CO_2, H_2, H_2O – доля компонентов в отходящем газе, расход газа-восстановителя на процесс составит (600·0,8):0,4=1200 м^3 газа/т губчатого железа.

При конверсии природного газа, принятой в промышленности (углекислотной $CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$ или паровой $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$), из 1 м^3 природного газа можно получить 4 м^3 газа-восстановителя. То есть на удовлетворение потребностей процесса восстановления гематитового железорудного материала для получения 1 т губчатого железа необходим расход природного газа, равный 300 м^3. В этом сугубо ориентировочном расчете принят ряд допущений: природный газ состоит из 100% CH_4, окислители в газе-восстановителе отсутствуют, количеством газа, необходимого для науглероживания губки, пренебрегаем и т. д. Поэтому расход природного газа, полученный в расчете, теоретически минимальный, на практике он составляет 320–400 м^3/т продукта. Это количество газа обеспечивает и тепловые нужды процесса. Действительно, если температура газа-восстановителя 800 °С, колошникового газа 300 °С, температура металлизованного продукта после окончания процесса 720 °С, то количество тепла металлизованного продукта на 1 кг (теплоемкость 1,05 кДж/кг · К) составляет $1 \cdot 1,05(720 - 20) = 735$ кДж. Количество тепла, оставляемого в печи газом (теплоемкость газа 1,5 кДж/м^3 · К):

$$(1200/1000) \cdot 1,5 \cdot (800 - 300) = 900 \text{ кДж/кг.}$$

С учетом потерь и возможного (небольшого) развития эндотермических реакций указанное количество газа-восстановителя (320–

400 $м^3$/т продукта) обеспечивает тепловые потребности процесса. Расход электроэнергии на процесс около 200 кВт·ч/т, дополнительные виды энергоносителей (твердое топливо, пар, технологический кислород) практически не используются.

1.5.2.2. Сбережение материалов

Низкотемпературная технология получения губчатого железа эффективна для производства высококачественной стали. Как указано выше, присутствие в шихте примесных элементов нежелательно, так как они могут неконтролируемо повлиять на свойства стали. Поэтому использование руд сложного состава этим способом не предусматривается, к тому же оно и неэффективно, так как в электросталеплавильной печи часть примесей попадает в шлак, перспективы переработки которого с целью извлечения попутных элементов ясно не просматриваются.

Основные потери материалов связаны с поведением железа в сталеплавильном переделе. В электросталеплавильную печь с 1 тонной губчатого железа, содержащей 5% пустой породы и 1% углерода, попадает около 118 кг FeO (при степени металлизации 90%) и что теряется со шлаком на 91 кг железа больше по сравнению с доменной печью. Таким образом, общая степень извлечения железа для шахтной печи твердофазного восстановления (91,4% $Fe_{общ}$ в губчатом железе): (914 – 91)/914 = 90%, что совпадает со степенью металлизации губчатого железа.

Следовательно, при выполнении ограничений, связанных с отбором для процесса чистых по примесям железорудных шихт, сбережение материалов в агрегатах твердофазного восстановления отвечает требованиям экологически чистого производства.

1.5.2.3. Выбросы в окружающую среду

Твердофазное получение первичного сырья основано на схемах, близких к ряду положений экологически чистого производства. Особенность процессов: расход энергии, энергоемкость, относительно небольшие потери материалов, наличие рециркуляции газовых потоков, низкие выбросы в окружающую среду. И хотя достоверные данные о полном количестве и составе выбросов отсутствуют, с уверенностью можно полагать, что удельные выбросы твердых веществ в окружающую среду не превышают 4–5 кг/т продукции, а с учетом операций по подготовке сырья – 20–25 кг/т, выбросы опасных веществ, соответственно, – 2–4 кг/т.

Пожалуй, единственным экологически уязвимым местом в этом направлении производства первичного металла является сталеплавильный передел. Подавляющая часть губчатого железа переплавляется в электросталеплавильных агрегатах с большим расходом электроэнергии и значимыми собственными выбросами, поэтому при оценке выбросов в окружающую среду следует учитывать и выбросы электростанций, являющихся источниками электроэнергии. До настоящего времени серьезного анализа в этом направлении не проведено.

1.6. Бездоменные методы жидкофазного получения первичного металла

1.6.1. Общие характеристики

Твердофазные процессы получения первичного металла в основном отвечают требованиям, предъявляемым к экологически чистому производству. Если твердофазные процессы получения первичного металла устраняют одну из уязъвимых особенностей доменного производства – необходимость использования дефицитного и дорогостоящего кокса, то низкофазные – вторую – работу только на окускованном сырье. Эти особенности доменной плавки обусловливают необходимость целой (первой) стадии в современной трехступенчатой схеме металлургического производства «подготовка сырья и топлива – производство чугуна – производство стали». Дефицитность коксующихся углей и экологические проблемы коксохимического и агломерационного производства являлись, особенно в последние десятилетия, мощным стимулом для поиска альтернативных способов получения жидкого первичного металла.

Необходимость использования окускованного железорудного сырья связана с шахтной структурой доменной печи, основанной на противотоке газа и шихты и, как следствие, на определенной порозности (газопроницаемости) слоя шихтовых материалов. Возможность работы только с использованием кокса как топлива обусловлена совмещением в одном агрегате процессов низкотемпературного нагрева и восстановления и высокотемпературного плавления и рафинирования продуктов плавки. Отсюда возникают две возможности разработки альтернативных процессов:

1. Исключение низкотемпературной области процесса и совмещение процессов плавления и восстановления в одной области. При этом идет преимущественно прямое восстановление оксидов, химическая и

тепловая энергия отходящих газов не используется (схема «плавление – восстановление»).

2. Разделение низкотемпературной («восстановление») и высокотемпературной («плавление») областей и создание комбинации из двух агрегатов – шахты и горна.

1.6.2. Процесс «плавление – восстановление»

Наиболее перспективным процессом в России в первом из двух вышеперечисленных направлений стал предложенный в МИСиС В.А. Роменцом и др. «процесс жидкофазного восстановления» (ПЖВ), получивший позднее название «РОМЕЛТ». Продуктом процесса является чугун, выплавляемый в агрегате типа горн из необогащенной железной руды и недефицитного угля, размер кусков которых не контролируется. Таким образом, для этого процесса из современной трехступенчатой схемы производства исключается первая стадия: обогащение и окускование железорудного сырья и обогащение углей и их коксование.

1.6.2.1. Расход энергии

Вначале выполним простой, но сугубо ориентировочный расчет расхода угля на процесс плавки в печи жидкофазного восстановления. Примем: степень прямого восстановления 100%; топливо сжигается в потоке холодного дутья, температура отходящих газов – 1500 °С.

1. Расход углерода на восстановление железа и его науглероживание (расчет ведется на 1 т чугуна) $Fe_2O_3 + 3C = 2Fe + 3CO - 4240$, на восстановление 1 кг железа расходуется 36/112 = 0,321 кг углерода. При содержании в чугуне 95,5% Fe и 4,5% С расход углерода на восстановление $955 \cdot 0,321 = 307$ кг/т чугуна.

Расход углерода на науглероживание составляет 45 кг/т. Суммарный расход углерода на восстановление и науглероживание 307 + 45 = = 352 кг/т чугуна.

2. Расход тепла на восстановление и расплавление чугуна (расчет ведется на 1 кг чугуна).

Расход тепла на прямое восстановление железа: $4240 \cdot 0,955$ = = 4051 кДж. Теплосодержание чугуна 1176 кДж; теплосодержание жидкого шлака: принята энтальпия шлака 1680 кДж/кг шлака.

Расчет количества шлака. Проведем расчет для двух вариантов:

а. Бедная железная руда (окисленные кварциты, содержащие: 30% Fe, 42,9% Fe_2O_3, 50% SiO_2.

Расход руды на единицу чугуна 95,5/30 = 3,18 кг/кг.

Приход SiO_2: 3,18·0,5=1,59 кг/кг. Приход всей пустой породы руды (1 – 0,429)3,18 = 1,82 кг/кг.

При основности шлака CaO: SiO_2 = 1/2 добавляется CaO: 1,59·1,2 = = 1,91 кг/кг.

Выход шлака: 1,82 + 1,91 = 3,73 кг/кг.

Тепло шлака: 3,73·1680 = 6266 кДж/кг.

б. Богатая железная руда (железорудный концентрат, содержащий 60% FeO, 82,9% Fe_3O_4, 10% SiO_2).

Расход руды на единицу чугуна: 95,5/60 = 1,59 кг/кг.

Приход SiO_2: 1,59·0,1= 0,159 кг/кг.

Приход всей пустой породы руды: (1 – 0,829)1,59 = 0,272 кг/кг.

При основности шлака CaO : SiO_2 = 1/2 добавляется CaO: 0,159·1,2 = 0,191 кг/кг.

Выход шлака: 0,272 + 0,191 = 0,463 кг/кг.

Тепло шлака: 0,463·1680 = 778 кДж.

Общий расход на восстановление, науглероживание и плавление:

Бедная руда: 4051 + 1176 + 6266 = 11493 кДж/кг.

Богатая руда: 4051 + 1176 + 778 = 6005 кДж/кг.

3. Теплоотдача углерода, сгорающего в потоке дутья:

$$q_c = \frac{117936}{12} + \frac{22,4}{2\cdot 12\left[\omega(1-f)+0,5f\right]} \times$$
$$\times \left[(1-f)W_{O.N}^{tg} - f\left(W_{H_2O}^{tg} - \frac{242802}{22,4}\right) - (1+\omega-f-\omega f)W_{к.г}^{t_к}\right],$$

где ω – содержание кислорода в дутье, доли ед., ω = 1,0;

f – содержание влаги в дутье, доли ед., f = 0;

$W_{O,N}^{tg}$ – теплосодержание дутья при заданной температуре, $W_{O,N}^{tg} = 0$;

$W_{H_2O}^{tg}$ – теплосодержание водяных паров в дутье, $W_{H_2O}^{tg} = 0$;

$W_{к.г}^{t_к}$ – теплосодержание колошникового газа, $W_{к.г}^{t_к} = 2201$ кДж/м³;

$$q_c = \frac{117935}{12} - \frac{22,4}{2\cdot 12}(1+\omega)W_{к.г}^{t_к} = 5720 \text{ кДж/кг С.}$$

4. Расход углерода-теплоносителя без учета расхода на переработку известняка.

Бедная руда: 11483/5720 = 2 т/т чугуна.

Богатая руда: 6005/5720 = 1,05 т/т чугуна.

5. Расход углерода на переработку чугуна.

Принято, что для переработки 1 кг известняка расходуется 0,25 кг углерода.

Бедная руда: добавляется 1,91 кг CaO. При содержании в известняке 53% CaO необходимо ввести в шихту 1,91/0,53 = 3,6 кг известняка.

Расход углерода составит 3,6 · 0,25 = 0,9 кг/кг (т/т).

Богатая руда: добавляется 0,191 кг CaO, известняка – 0,191/0,53 = = 0,36 кг.

Расход углерода составит 0,36 · 0,25 = 0,09 кг/кг (т/т).

6. Расход углерода-теплоносителя с учетом тепловых потерь.

Потери тепла составляют около 20%, в расчете на 1 кг углерода-теплоносителя – около 30%.

Бедная руда: (2,0 + 0,9)/0,7 = 4,14 т/т.

Богатая руда: (1,05 + 0,09)/0,7 = 1,63 т/т.

Общий расход углерода на процесс:

бедная руда: 4,14 + 0,352 = 4,49 т/т.

богатая руда: 1,63 + 0,352 = 1,98 т/т.

Общий расход угля (80% С) на процесс получения чугуна:

бедная руда: 4,49/0,8 = 5,61 т/т.

богатая руда: 1,98/0,8 = 2,48 т/т.

Высокие расходы топлива на процесс даже для подготовленного сырья обусловлены высоким тепловым и химическим потенциалом колошникового газа (1500 °С, 100% CO). Таким образом, перспективы развития этого процесса связаны с эффективностью использования энергии колошникового газа.

Сугубо ориентировочный расчет позволяет, однако, выявить основные причины значительного расхода топлива при жидкофазном восстановлении железорудных материалов:

а. Физическое тепло отходящих из печи газов ввиду высокой температуры (при отсутствии дожигания – 1500 °С) очень велико. Поэтому при выборе метода получения металла предстоит решить, что более предпочтительно: использовать тепло печного газа непосредственно в агрегате (в шахте доменной печи тепло газа используется с высокой степенью эффективности – температура отходящего газа в современных доменных печах не превышает 100–200 °С) или в энергетических установках с сопутствующими потерями тепла.

б. Химический потенциал отходящего газа очень велик (при отсутствии дожигания в газе практически отсутствуют окислители). В доменной печи восстановительная способность печного газа используется почти полностью, в результате на эффективно работающих домен-

ных печах состав газа в печи близок к равновесному по отношению к вюститу. В процессе РОМЕЛТ найдено оригинальное решение: дожигать над жидкими продуктами плавки газ с частичным возвращением тепла в процесс. Степень использования тепла при этом по разным данным, может составлять 0,5–0,9. Поэтому при выборе способа получения металла следует в очередной раз определить приоритет: использовать практически полностью химический потенциал газа для косвенного восстановления оксидов железа или превращать его в тепло, расходуемое на 60–80%.

Использование тепла, полученного от дожигания отходящего газа, позволяет резко снизить расход топлива, доводя его при проплавке богатых руд до 0,9–1,1 т/т чугуна.

в. Тепловые потери при жидкофазном восстановлении существенно выше, чем в доменной печи.

г. При использовании углей вместо кокса необходимо решить проблему летучих составляющих углей. При коксовании летучие вещества поступают в химическое подразделение коксохимического производства и являются сырьем для получения ценных химических продуктов. При сжигании углей в агрегате ПЖВ летучие вещества либо выбрасываются в атмосферу, что невыгодно не только с позиции ресурсосбережения, но и с природоохранной точки зрения, либо подвергаются дожиганию. В последнем варианте следует определить, что предпочтительнее: использовать летучие вещества в виде топлива или химического сырья. Однако при любом решении из-за невозможности полностью сжечь летучие часть их неконтролируемо сбрасывается в атмосферу с соответствующим воздействием на окружающую среду.

д. Поскольку железо восстанавливается только твердым углеродом, с энергетической точки зрения наиболее выгодна низкая окисленность железа, наименее пригодны гематитовые шихты.

е. Высокое содержание пустой породы в необогащенной руде определяет значительный расход тепла на формирование шлака и переработку флюса.

ж. При жидкофазном восстановлении резко повышается расход кислорода – одного из наиболее энергоемких компонентов процесса. Так, для процесса РОМЕЛТ расход кислорода может составить 2000–3000 $м^3$/т для переработки бедных руд и 1000–1200 $м^3$/т для богатых руд. На процесс расходуется также 230 кВт·ч электроэнергии.

1.6.2.2. Материалосбережение

Содержание FeO в шлаках жидкофазного восстановления составляет от 2 до 4%. При проплавке сырой необогащенной руды

на угле, содержащем 18% золы, потери железа со шлаком около 12%, а коэффициент извлечения железа в чугун не превысит 88%, что ниже достигаемого в доменных печах (99,5–99,8%). Однако при этом надо учитывать потери железа при обогащении и окусковании железных руд, которые при переработке руды в агрегатах ПЖВ отсутствуют, и в каждом конкретном случае определять наиболее выгодный вариант.

При жидкофазном восстановлении практически не переходят в чугун элементы, восстанавливающиеся твердым углеродом при высоких температурах: марганец, кремний, хром, ванадий и др. При значительном выходе шлака, сопровождающем плавку бедной необогащенной руды, потери этих элементов при жидкофазном восстановлении являются практически безвозвратными, поскольку весьма малые относительные количества попутных элементов в шлаке делают бесперспективными попытки извлечь эти компоненты из шлака при его возможной будущей переработке.

1.6.2.3. *Качество металла*

Принципиальными отличиями чугуна жидкофазного восстановления являются незначительные количества в нем кремния и марганца, несколько повышенное количество серы и пониженное содержание фосфора.

В отличие от доменной плавки сера, поступающая с шихтой, на 80–90% удаляется из печи жидкофазного восстановления с газом. Причины этого явления до сих пор обсуждаются. Однако важно при этом, что десульфирующая способность шлака полностью не используется, что приводит к несколько повышенному содержанию серы в чугуне. Так, содержание серы в чугуне при переработке в агрегате РОМЕЛТ конверторных шлаков устойчиво составляло 0,07–0,08%.

С другой стороны, в агрегате жидкофазного восстановления создаются условия для частичного перехода фосфора в шлак. По данным опытных плавок, содержание P_2O_5 в шлаке составило 1,05–1,11% и коэффициент перехода фосфора в чугун снизился с 1,0 (доменная печь) до 0,3–0,5.

1.6.2.4. *Выбросы в окружающую среду*

Вынос пыли на установке РОМЕЛТ (Ново-Липецкий металлургический комбинат) устойчиво составлял 2–3% массы шихты. При плавке на необогащенной сырой руде (это легко подсчитать) вынос пыли составит более 300 кг/т чугуна, что почти в 10 раз больше,

чем во всем аглококсодоменном комплексе. При переходе на рекомендованную выше обогащенную неокускованную и неофлюсованную руду невысокой степени обогащения (45–55% Fe) вынос твердых частиц составит 100–120 кг/т.

При переводе 80–90% серы в газовую фазу можно ожидать ее выбросов в окружающую среду в количестве 20–50 кг/т чугуна, что на порядок выше, чем в аглококсодоменном комплексе.

Образование NO_x в условиях процесса РОМЕЛТ зафиксировано экспериментально. Выход оксидов азота в период разогрева печи перед заливкой расплава составил 0,5–0,8 г/м^3, а в режиме восстановления – 5–40 мг/м^3 или около 80 г/т чугуна.

Требуют контроля и выбросы в атмосферу монооксида углерода.

При расходе топлива 1 т/т чугуна (содержание углерода в угле 70% и в чугуне 5%) количество газифицированного углерода (1000 · 0,7 – – 50) = 650 кг/т, а монооксида углерода 650 · 28/12 = 1517 кг/т. При предельной степени дожигания 0,95 выбросы СО в атмосферу составят 1517 · 0,05 = 76,0 кг/т чугуна, а при надежно достигаемой степени дожигания 0,6 – 1517 · 0,4 = 607 кг/т чугуна.

Следует иметь в виду, что в расчетах количества выбросов серы и монооксида углерода не учтен их выход из летучих веществ топлива.

Отличительной чертой жидкофазного восстановления является возможность испарения и перевода в газовую фазу некоторых металлов, в том числе особо опасных тяжелых металлов и их соединений. Это явление разработчики процесса жидкофазного восстановления оригинально использовали для переработки, например, цинксодержащих шламов, организуя процесс таким образом, чтобы извлекать соединения цинка при очистке отходящих газов процесса.

1.6.2.5. Перспективы процесса жидкофазного восстановления в варианте «плавление – восстановление»

Десятилетний опыт использования установки РОМЕЛТ на Ново-Липецком металлургическом заводе для различных вариантов экспериментальных плавок (проведено свыше 30 плавок по 7–10 суток каждая) позволяет сделать некоторые выводы о перспективах процесса жидкофазного восстановления в одном агрегате. Перечислим основные из них.

1. Использование жидкофазного восстановления при переработке окускованного сырья из чистых по примесям руд и концентратов средней степени обогащения (45–55% железа) с использованием в качестве топлива продуктов коксования коксующихся и некоксующихся углей. В таком варианте достигается экономически выгодный расход

топлива, минимальное для этого процесса количество выбросов в окружающую среду, а также обеспечивается комплексное использование углей и снабжение химической отрасли необходимым сырьем.

2. Получение в агрегатах жидкофазного восстановления особо чистых по примесям чугунов, потребность в которых будет неуклонно возрастать. В этом случае надо предусмотреть внепечную десульфацию и, при необходимости, дефосфорацию чугуна. В этом направлении агрегаты ПЖВ могут иметь преимущества по сравнению с доменной печью.

3. Использование агрегатов для жидкофазного восстановления для переработки цинксодержащих материалов, а также сырья, в значительном количестве содержащего щелочи.

4. Применение печей для жидкофазного восстановления может успешно использоваться для переработки техногенных и бытовых отходов определенного типа.

5. Использование агрегатов ПЖВ для газификации твердых топлив различного вида.

6. Использование процессов жидкофазного восстановления для целей микрометаллургии.

Опыт показал также, что:

- процесс жидкофазного восстановления не предназначен для получения ферросплавов и литейных чугунов, производство которых этим процессом невозможно;
- переработка в агрегатах жидкофазного восстановления комплексных полиметаллических железорудных материалов возможна лишь при использовании богатых по железу разновидностей этих руд. При плавке бедных комплексных руд ввиду большого выхода шлака содержание в нем попутных элементов крайне мало и переработка подобных шлаков для извлечения попутных элементов не просматривается;
- для освоения процесса жидкофазного восстановления необходимо применение технического кислорода: около 100% кислорода в «верхнем» дутье (для дожигания) и, видимо, не менее 30–40% – в «нижнем» дутье.

1.6.3. Процесс «восстановление – плавление»

В отличие от процессов жидкофазного восстановления («плавление – восстановление»), осуществляемых в одном агрегате, различные варианты схемы восстановление – плавление представлены комбинацией двух агрегатов, в одном из которых (низкотемпературном) преимущественно протекают процессы металлизации сырья,

а во втором (высокотемпературном) процессы горения и формирования восстановительного газа, которым нагреваются и восстанавливаются сырые материалы в первом агрегате. Наиболее освоенной схемой процесса восстановление – плавление является вариант шахтная печь – горн, т. е. две части доменной печи, разрезанной по горизонтали, поставленные рядом друг с другом. Это позволяет решить, по существу, лишь одну задачу: замену кокса недефицитным видом твердого топлива. Вторая задача, решаемая процессом жидкофазного восстановления, – использование неокускованной железорудной шихты – не достигается.

Наиболее продвинутым вариантом процесса восстановление – плавление, освоенным промышленностью, является процесс Корекс (первая установка с годовой производительностью 300 тыс.т работает в Южно-Африканской Республике с декабря 1989 г.). Обожженные окисленные окатыши или кусковая руда вместе с кусками известняка или доломита (размеры кусков шихты 6–20 мм) загружаются в первый агрегат – шахтную печь высотой 19 м и внутренним диаметром 5 м. Снизу через фурмы в шахту вдувается газ-восстановитель из второго (плавильного) агрегата при температуре 820 °С. Таким образом, в шахтной печи протекают процессы, аналогичные процессам металлизации в шахтных печах твердофазного восстановления. Отходящий из шахтной печи газ частично используется для охлаждения газа-восстановителя, выходящего из плавильного агрегата. Время пребывания шихты в шахтной печи 7–9 ч, конечная степень металлизации 93%.

Металлизованные окатыши направляются во второй (плавильный) агрегат (аналог горна доменной печи), где в токе кислорода при температуре около 2500 °С сгорает твердое топливо и формируются чугун и шлак. Температура жидких продуктов плавки выше 1500 °С. В отличие от процессов жидкофазного восстановления в одном агрегате в установке Корекс в горне происходит активное восстановление кремния, марганца, фосфора, десульфурация чугуна шлаком, науглероживание металла. Рассмотрим основные характеристики процесса.

1.6.3.1. Затраты энергии на процесс Корекс

Расход топлива на восстановление оксидов железа. Восстановление оксидов железа: $Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO$.

На 1 кг железа расходуется 67,2/112 = 0,6 м^3 восстановительного газа, а с учетом степени его использования (0,35) – 0,6 / 0,35 = 1,7 м^3/кг.

Допускаем степень непрямого восстановления равной 1. При этом погрешность за счет неучета довосстановления FeO в плавильном

агрегате компенсируется неучетом эндотермического эффекта реакции прямого восстановления FeO.

Тогда, принимая состав чугуна: 94% FeO, 5% C, 1% Si, рассчитаем расход газа-восстановителя на 1 т чугуна: $940 \cdot 1{,}7 = 1600$ м^3/т.

В промышленной установке Корекс используется уголь, содержащий 60% $C_{нел}$, 30% летучих веществ и 10% золы. Условно принимая летучие соответствующими соединению C_3H_8, получаем:

из 1кг угля образуется газа-восстановителя

$$C + 1/2\ O_2 = CO;\ 22{,}4/12 = 1{,}87 м^3/кг;$$

$$C_3H_8 + 1{,}5\ O_2 = 3\ CO + 4H_2;\ (7 \cdot 22{,}4)/44 = 3{,}6\ м^3/кг;$$

$$0{,}6 \cdot 1{,}87 + 0{,}3 \cdot 3{,}6 = 2{,}2\ м^3/кг \text{ или } 2200\ м^3/т.$$

Чтобы получить 1600 м^3, необходимо сжечь по реакции неполного горения 1600/2200 = 0,728 т угля.

Науглероживание чугуна. При 5% C в чугуне необходимо 50 кг C/т или 50/0,6 кг угля/т.

Итого на химические нужды процесса необходимо не менее 728 + 83 = 811 кг угля/т.

При снижении количества летучих расход угля на химические потребности процесса будет возрастать. Так, при составе угля 85% C, 5% летучих, 10% золы расход угля на восстановление:

из 1 кг угля получается газа-восстановителя $1{,}87 \cdot 0{,}9 = 1{,}68$ м^3, или 1680 м^3/т;

количество угля для обеспечения процессов восстановления 1600/1680 = 0,952 т.

Общий расход угля на восстановление и науглероживание составляет 952 + 83 = 1035 кг/т.

Расход топлива на удовлетворение тепловых потребностей процесса. Простые расчеты показывают, что указанного количества угля полностью хватает на обеспечение тепловых потребностей процесса с учетом потерь. Расход кислорода на процесс 600–700 м^3/т; расход электроэнергии 230 кВт·ч/т.

1.6.3.2. Сбережение материалов

Разработчики процесса Корекс весьма скупо сообщают конкретные результаты работы промышленной установки в ЮАР. Приводимые данные противоречивы. Так, по данным работы полупромышленной установки, введенной в строй ранее, степень перехода

в чугун железа составляет 99,5% (содержание FeO в шлаке 1%, марганца 60%), но в отличие от доменной плавки в шлаке теряется 20% фосфора. Последнее расхождение не позволяет с уверенностью прогнозировать поведение ванадия, хрома, титана, РЗМ и других ценных попутных элементов. Не ясно поведение цинка и других составляющих отходов производства.

1.6.3.3. Экологические проблемы

Выбросы в окружающую среду в основном связаны с поведением летучих веществ углей. Последние направляются в верхнюю часть плавильного агрегата, где температура 1100 °С. Авторы процесса считают, что за ограниченное время пребывания в объеме над фурменной зоной успевают закончиться процессы коксования углей и распада сложных углеводородов на простые соединения CO, CO_2, H_2, COS. Эти рассуждения без экспериментального определения состава отходящих газов из шахтной печи металлизации внушают серьезные сомнения. Быстрое охлаждение восстановительного газа, наоборот, способствует стабилизации выделившихся продуктов коксования, судьба которых не прослеживается. Добавим, что даже небольшие выбросы такого опасного вещества, как COS, внушают определенную тревогу.

В любом случае отсутствие механизма использования столь ценного химического сырья как продукты коксования углей снижает уровень ресурсосбережения этого процесса, а следовательно, и отрицательно влияет на перспективность его развития.

1.6.3.4. Условия проведения и основные характеристики процесса «восстановление – плавление»

Опыт действующей установки Корекс позволяет определить некоторые условия и перспективы развития направления восстановление – плавление. Рассмотрим главные из них.

1. Процесс получения жидкого металла с использованием углей и высокой степенью утилизации химического потенциала горновых газов может быть в зависимости от конкретных условий экономически и технологически приемлемым.

2. В отличие от жидкофазного восстановления процесс «восстановление–плавление» обеспечивает возможность получения как передельных, так и литейных чугунов, а также чугунов с повышенным содержанием марганца.

3. Расход угля на производство 1 т чугуна, по-видимому, не может быть ниже 800–900 кг, причем лимитирующими являются условия восстановления железа в шахтной печи.

4. Для процесса требуется обязательное обеспечение техническим кислородом в количестве 600–700 $м^3$/т.

5. Процесс может быть осуществлен лишь при наличии кускового железорудного сырья. Следовательно, наличие фабрик окускования обязательно.

6. Наличие двух агрегатов и требования синхронизации их работы создают трудности для нормального функционирования установки получения чугуна.

7. По сравнению с агрегатом ПЖВ установка Корекс отличается более низкой удельной производительностью.

8. Плохо просматриваются методы управления процессом (регулирование состава чугуна, температуры в плавильном агрегате и т. д.).

9. Неясны основные ресурсо-экологические характеристики. Неизвестны коэффициенты распределения элементов между чугуном, шлаком и газом. Поэтому возможности переплавки в этом процессе комплексных полиметаллических руд не просматриваются.

Возникновение серьезных проблем можно предположить при анализе влияния процесса на окружающую среду. Очевидно поэтому нет сведений о проектах сооружения подобных заводов в индустриально развитых странах.

10. Не просматривается роль этого процесса в реализации глобального рециклинга.

Перспективы развития направления восстановление – плавление по-видимому, весьма ограниченны. Прогноз на 2000 год – 5 млн т чугуна в год в мировом производстве – не нашел подтверждения на практике.

1.7. Экобаланс «жизненного цикла изделия» при производстве первичного металла

В последнее время за рубежом весьма успешно используется методика расчета затрат различных ресурсов на технологические процессы, в основе которой находится «анализ жизненного цикла продукции» (Life Cycle Analysis) или принцип «от колыбели до могилы». Итог расчета «жизненного цикла продукции» представляют в виде «экобаланса», который включает: суммарную количественную оценку использованных для производства продукции энергии, материалов и выбросов во все природные среды на всем производственном

пути от добычи природного сырья и необходимого энергоносителя до производства основной и попутной продукции и переработки «отложенного отхода».

Упрощенный пример расчета экобаланса для разных схем производства первичного металла приведен ниже.

1.7.1. Добыча и обогащение рудного сырья

Основной вид энергии, затрачиваемой на добычу и обогащение рудного сырья, — электроэнергия. По последним данным, расход электроэнергии на 1 т окускованного железорудного концентрата в среднем по горно-обогатительным комбинатам Российской Федерации составил около 200 кВт·ч/т. Эта величина по стадиям производства распределялась следующим образом: карьер 4—10%, дробление 1—3%, обогащение 27—54%, окускование 32—42%, хвостовое хозяйство и оборотное водоснабжение 6—20%, прочие производства 8—10%.

Исходя из этих данных, можно принять энергетические затраты на добычу сырья 25 кВт·ч/т руды, обогащение 125 кВт·ч/т концентрата.

Степень извлечения железа на предприятиях обогащения на горно-обогатительных комбинатах колеблется в относительно широких пределах и зависит от совершенства технологических процессов и состояния оборудования. На Ковдорском горно-обогатительном комбинате степень извлечения железа в концентрат составляет 88%, на Оленегорском комбинате — 81,9%, на передовых зарубежных предприятиях — 85—92% .

Для расчетов с учетом развития технологий в XXI веке принимаем степень извлечения железа равной 88%.

Выбросы горно-рудного хозяйства в атмосферу и водоемы составляют 4—5 кг/т концентрата.

1.7.2. Окускование железорудного сырья

По последним данным, расход энергоресурсов на фабриках окускования Российской Федерации составил:

при производстве агломерата:

общие топливно-энергетические затраты 2,05—2,12 млн кДж/т;

в том числе расход электроэнергии 41,6—42,9 кВт·ч/т, или 141—179 тыс. кДж/т; расход технологического топлива 1,91—1,94 млн кДж/т;

расход условного топлива 67,5 кг у.т./т;

при производстве окатышей:

общие топливно-энергетические затраты 911—1056 тыс. кДж/т;

в том числе расход электроэнергии 58,4–63,1 кВт · ч/т, или 210–227 тыс. кДж/т;

расход условного топлива 33,7 кг у.т./т.

Потери железа при окусковании железорудного сырья не превышают 1%.

Как и топливно-энергетические затраты, выбросы в окружающую среду существенно зависят от уровня технологий и состояния оборудования фабрик окускования. Выбросы твердых частиц на агломерационных фабриках России и Украины в 1990–1993 гг. составляли 15–20 кг/т агломерата. В 1996 г. вынос пыли в агломерационном цехе АО «Северсталь» был равен 2 кг/т агломерата. Столько же твердых частиц выбрасывают современные агломерационные фабрики зарубежных стран. Это еще раз подтверждает необходимость реконструкции устаревших агломерационных цехов Российской Федерации.

Выбросы оксидов азота на агломерационных фабриках вопреки часто высказываемому мнению невелики и составляют порядка 0,6–1,6 кг/т. Так, в 1996 г. в агломерационном цехе АО «Северсталь» в атмосферу перешло 0,6 кг NO_x/т агломерата.

Выбросы монооксида углерода и оксида серы можно рассчитать. При расходе углерода 40 кг/т агломерата и доле CO в сумме $CO + CO_2$ в отходящих агломерационных газах, равной 0,15, количество CO составит $40 \cdot 0{,}15 \cdot 28 / 12 = 14$ кг/т агломерата. Видимо, меньшего количества CO в аглогазе достичь сложно. В этом случае защиту окружающей среды надо связывать с применением специальных нетривиальных операций. На практике выбросы CO в атмосферу выше. В агломерационном цехе АО «Северсталь» выбрасывается 30,3 кг CO.

Выбросы серы при окусковании связаны с технической политикой в этой области, до сих пор направленной на максимальное удаление серы в процессе спекания. По этой причине, например при производстве агломерата из железорудного материала, содержащего 0,3% S и степени ее удаления 90% (типичной для большинства агломерационных цехов), в окружающую среду выбрасывается 2,7 кг серы/т агломерата. В 1993 г. в РФ при производстве агломерата выбрасывалось 0,5–5,0 кг серы/т агломерата (в 1996 г. АО «Северсталь» – 2,1 кг/т).

При производстве окатышей выбросы в атмосферу существенно ниже, чем при агломерации, и составляют: 5,5 кг/т твердые частицы, 1–3 кг/т сера, 0,01–0,22 кг/т NO_x, CO – следы.

1.7.3. Коксохимическое производство

Расход энергии на производство кокса составляет 1,68 млн кДж/т кокса или 57,4 кг у.т./т кокса.

По данным АО «Северсталь», выбросы коксохимического производства в 1996 г. составили: 1,1 кг/т твердые частицы, 6,7 кг/т CO, 0,6 кг/т NO_x, 0,76 кг/т SO_2.

Кроме того, к коксохимическому производству, вероятно, следует отнести общие выбросы серной кислоты (22 т), бензапирена (0,09 т), триметилбензола (16,5 кг), а также сбросы в водоем 0,02 т фенола; всего – 22,1 т или 2,4 кг/т кокса.

1.7.4. Производство первичного металла

1.7.4.1. Расход энергии на основные процессы

Исходные данные, принятые для всех вариантов расчета: шихта – окисленные окатыши (64% железа), кокс (85% углерода), уголь для вдувания в доменную печь (80% углерода), уголь для использования в процессах жидкофазного восстановления и восстановление – плавление (соответственно 70 и 60%); окисленные окатыши для процесса твердофазного восстановления (65% железа).

Расчет ведется на 1 тонну чугуна (металлизованных окатышей).

Доменная плавка чугуна

Расход кокса в доменной печи 400 кг/т, пылеугольного топлива 50 кг/т. В этом случае расход энергии на плавку в доменной печи составит: расход углерода кокса 400 · 0,85 = 340 кг. При полном сгорании 1 кг углерода выделяется 33356 кДж, 340 кг – 11341040 кДж.

Расход углерода пылеугольного топлива 50 · 0,8 = 40 кг. При полном сгорании пылеугольного топлива выделится тепла 40·33356 = 1334240 кДж.

На плавку расходуется 50 м^3 кислорода, что эквивалентно 35 кВт·ч электроэнергии. Кроме того, на нужды плавки расходуется непосредственно 50 кВт·ч электроэнергии. Таким образом, общий расход электроэнергии 50 + 35 = 85 кВт·ч или 85 · 3,6·10^3 = 306000 кДж.

Общий расход энергии составит 11341040 + 1334240 + 306000 = = 12981280 кДж.

1 т условного топлива выделяет тепла 29260 кДж. Расход условного топлива (у.т.) на плавку чугуна в доменной печи 12981280 / 29260 = = 443,7 кг у.т.

Общая структура производства чугуна при работе доменных печей: 1) добыча руды; 2) обогащение руды; 3) окускование концентрата; 4) получение кокса; 5) доменная плавка.

В доменную печь при самом простом варианте поступает 94/64 = = 1,4 т окисленных окатышей. Пренебрегая некоторыми малосущественными величинами (расходы на использование пылеугольного топлива, флюса и др.), принимаем расход энергии на добычу и обогащение руды равным 150 кВт·ч/т концентрата, или $150 \cdot 3{,}6 \cdot 10^3 = 540000$ кДж, что эквивалентно 540000/29260 = 18,5 кг у.т.

Расход энергии на окускование концентрата: 33,7 кг у.т./т окатышей.

Расход энергии на добычу, обогащение и коксование углей: 1680000 кДж/т кокса, или 1680000/29260 = 57,4 кг у.т./т кокса.

Тогда общий расход энергии на процесс получения чугуна в доменной печи составит $18{,}5 \cdot 1{,}47 + 33{,}7 \cdot 1{,}47 + 57{,}4 \cdot 0{,}4 + 443{,}7 =$ = 543,4 кг у.т./т чугуна.

Получение металлизованных окатышей в шахтной печи (твердофазное получение первичного металла)

Расход природного газа в шахтной печи 350 м^3/т металлизованных окатышей. При полном сгорании 1 м^3 природного газа выделяется 36000 кДж: при сгорании 350 м^3 – $36000 \cdot 350 = 12600000$ кДж.

Расход электроэнергии на процесс: 200 кВт·ч/т, или 720000 кДж/т.

Общий расход энергии в шахтной печи: 12600000 + 720000 = = 13320000 кДж/т. Расход условного топлива 13320000/29260 = = 455,2 кг у.т./т.

Общая структура получения первичного металла в его твердофазном варианте: 1) добыча руды; 2) обогащение руды; 3) окускование концентрата; 4) металлизация железорудного материала в шахтных печах.

В шахтную печь поступает 90/65 = 1,38 т окисленных окатышей (при 90% железа, содержащихся в металлизованных окатышах).

С учетом более высоких затрат энергии на обогащение руд с получением концентратов, содержащих 69–70% железа, и их окускование принимаем: расход энергии на добычу и обогащение руды 180 кВт·ч/т концентрата, или $180 \cdot 3{,}6 \cdot 10^3 = 640000$ кДж, или 640 000/29 260 = = 22,1 кг у.т./т. концентрата.

Расход энергии на окускование концентрата $33{,}7 \cdot 1{,}1 = 37{,}1$ кг у.т./т окатышей.

Общий расход энергии на процесс получения металлизованных окатышей составит: $1{,}38 \cdot 22{,}1 + 1{,}38 \cdot 37{,}1 + 455{,}2 = 536{,}9$ кг у.т./т металлизованных окатышей.

Получение чугуна методом «восстановление – плавление»

Расход угля на процесс принят равным 1050 кг/т чугуна при содержании углерода 70% и летучих 10%. Расход углерода $1050 \cdot 0{,}7 = 735$ кг.

При полном сжигании угля выделится 735·33356 = 24516660 кДж (теплом от сгорания летучих пренебрегаем).

Расход кислорода: на сжигание нелетучего углерода расходуется (735 – 50)22,4/(2·12) = 639,3 м^3; на сжигание углерода летучих (полагая, что летучие представлены C_3H_8) 1050·0,1 × (3·22,4)/(2·44) = 80,2 м^3. Всего на сжигание топлива требуется кислорода 639,3 + 80,2 = 719,5 м^3, что эквивалентно расходу электроэнергии 719,5·0,7 = 503,7 кВт·ч. Кроме того, на проведение процесса требуется электроэнергии 230 кВт·ч.

Общий расход электроэнергии составит: 503,7 + 230 = = 733,7 кВт·ч/т, или 733,7·3,6·10^3 = 2641320 кДж/т.

Таким образом, расход энергии на процесс: 24516660 + 2641320 = = 27157980 кДж/т, или 27157980/29260 = 928,2 кг у.т./т чугуна.

Общая структура получения чугуна методом восстановление – плавление: 1) добыча руды; 2) добыча угля; 3) обогащение руды; 4) окускование концентрата; 5) плавка чугуна.

В плавильный агрегат поступает 94/64 = 1,47 т окатышей/т чугуна и 1,05 т угля. На добычу и обогащение руды расходуется 150 кВт·ч/т концентрата, или 150·3,6·10^3 = 540000 кДж/т, что эквивалентно 540000/29260 = 18,5 кг у.т./т концентрата.

Расход энергии на окускование концентрата: 33,7 кг у.т./т окатышей.

Расход энергии на добычу угля: 25 кВт·ч/т, или 25·3,6·10^3/29260 = = 3,1 кг у.т./т угля.

Общий расход энергии на получение чугуна методом восстановление – плавление : 18,5 · 1,47 + 33,7 · 1,47·1,05 · 3,1 + 928,2 = 1008,2 кг у.т./т чугуна.

Получение чугуна методом «плавление – восстановление»

Расход угля на процесс (при степени дожигания СО 90% и степени использования тепла дожигания 80%) 850 кг/т чугуна.

Расход углерода при содержании его в угле 70%: 850·0,7 = 595 кг. При сжигании углерода выделится тепла: 595·33356 = 19846820 кДж. Расходуется кислорода (595 – 50*)·11,2/12 = 509 м^3, что эквивалентно расходу электроэнергии 509·0,7 = 356 кВт·ч. Кроме того, расходуется электроэнергии на общие нужды 230 кВт·ч. Всего расход электроэнергии составляет 356 + 230 = 586 кВт·ч, или 586·3,6·10^3 = 2109600 кДж.

* 50 – расход углерода на науглероживание чугуна при содержании углерода в чугуне 5%.

Таким образом, расход энергии на плавку чугуна:

19846820 + 2109600 = 21956420 кДж/т, или

21956420/29260 = 750,4 кг у.т./т чугуна.

Общая структура производства первичного металла: 1) добыча руды; 2) добыча угля; 3) обогащение руды; 4) плавка чугуна.

В плавильный агрегат в расчете на 1 т чугуна поступает 94/55 = = 1,71 т руды и 850 кг угля.

На добычу и обогащение руды расходуется: 150 кВт · ч/т энергии или 18,5 кг у.т./т.

На добычу угля расходуется: 20 кВт·ч, или 2,5 кг у.т./т.

Общий расход энергоносителя на процесс плавление–восстановление при проплавке обогащенной и неокускованной руды: 0,85·2,5 + + 1,71·18,5 + 750,4 = 784,1 кг у.т./т чугуна.

1.7.4.2. Сбережение материалов

Доменная плавка чугуна

Основные потери железа приходятся на обогащение (степень извлечения принята равной 88%). Общий коэффициент извлечения железа с учетом перехода железа в чугун 99,5–99,8% составляет 88%. Показатели извлечения попутных элементов различны для разных элементов и в основном зависят от подготовительных операций.

Твердофазное получение первичного металла

Потери железа в этой схеме складываются из потерь на стадии обогащения (80–90%, принято 85%) и в шахтной печи металлизации (степень металлизации около 90% и, следовательно, 10% железа при расплавлении переходит в шлак). Общая степень извлечения железа 0,85·0,9 = 0,77.

С учетом использования шахтных печей металлизации для производства первичного металла только из руд, свободных от попутных элементов, их сбережение не обсуждается.

Получение металла методом «восстановление – плавление»

Поведение железа в основном совпадает с доменной плавкой, поэтому коэффициент извлечения может быть принят равным

0,88. Что касается поведения попутных элементов, опубликованные данные недостаточно надежны. Ряд результатов носит противоречивый характер. Так, коэффициент перехода марганца в чугун, равный 0,6, не подтверждается, например, показателями поведения фосфора (коэффициент перехода 0,8). Поэтому условно можно принять, что коэффициенты перехода основных элементов в чугун близки, но несколько меньше соответствующих показателей для доменной плавки.

Получение металла методом «плавление – восстановление»

При плавке на подготовленной шихте и при содержании FeO в шлаке не более 3% коэффициент перехода железа в чугун составляет 0,99 и выше. В этом случае поведение железа практически не отличается от соответствующих показателей для схемы с использованием доменной печи.

Поведение попутных элементов в отличие от доменной плавки сводится к тому, что основное их количество переходит в шлак, а невысокий его выход делает экономичным последующее извлечение попутных элементов. Кроме того, элементы, переходящие при плавке в газовую среду (цинк, щелочи и др.), могут быть уловлены и в дальнейшем использованы.

1.7.4.3. Выбросы в окружающую среду

Доменная плавка

Расчет ведется для случая проплавки окатышей без использования агломерата.

Выбросы твердых частиц: в горно-обогатительном производстве – 4 кг/т концентрата, при производстве окатышей – 5 кг/т окатышей, в коксохимическом производстве – 1 кг/т кокса, в доменной печи – 20 кг/т чугуна.

В сумме: $4{,}0 \cdot 1{,}47 + 5{,}0 \cdot 1{,}47 + 1{,}0 \cdot 0{,}4 + 20{,}0 = 33{,}6$ кг/т чугуна.

Выброс серы: при производстве окатышей – 2 кг/т окатышей, в коксохимическом производстве – 0,8 кг/т кокса, в доменной печи – 0,4 кг/т чугуна. В сумме: $2{,}0 \cdot 1{,}47 + 0{,}8 \cdot 0{,}4 + 0{,}4 = 3{,}7$ кг/т или $3{,}7 \cdot 64/32 =$ $= 7{,}4$ кг SO_2/т чугуна.

Выбросы оксидов азота: при производстве окатышей – 0,1 кг/т окатышей, в коксохимическом производстве – 0,6 кг/т кокса, в доменной печи – 0,07 кг/т чугуна. В сумме: $0{,}1 \cdot 1{,}47 + 0{,}6 \cdot 0{,}4 + 0{,}07 = 0{,}46$ кг/т чугуна.

Выбросы CO: в коксохимическом производстве – 6,7 кг/т кокса, в доменной печи – 3 кг/т чугуна. В сумме: 6,7·0,4 + 3,0 = 5,7 кг/т чугуна.

Выбросы опасных компонентов: в коксохимическом производстве – 2,4 кг/т кокса. В сумме: 2,4·0,4 = 1 кг/т чугуна.

Твердофазное получение металла

Выбросы твердых частиц: в горно-обогатительном производстве – 4 кг/т концентрата, при производстве окатышей – 5 кг/т окатышей, в шахтной печи металлизации – 4 кг/т губки. В сумме: 4,0·1,38 + 5,0·1,38 + 4,0 = 16,4 кг/т губки.

Выбросы серы: при производстве окатышей – 2 кг/т окатышей. В сумме: 2·1,38 = 2,76 кг/т губки, или 5,5 кг SO_2/т.

Выбросы оксидов азота: при производстве окатышей – 0,1 кг/т окатышей. В сумме: 0,1·1,38 = 0,14 кг/т губки.

Выбросы CO принимаем равными 20 кг/т.

Получение металла методом «восстановление – плавление»

Выбросы твердых частиц: в горно-обогатительном комплексе – 4 кг/т концентрата; при производстве окатышей – 5 кг/т окатышей; в плавильном агрегате – 4 кг/т чугуна. В сумме: 4,0·1,47 + 5,0·1,47+ + 4,0 = 17,2 кг/т чугуна.

Выбросы серы: при производстве окатышей – 2 кг/т окатышей, в плавильном агрегате – 0,4 кг/т чугуна (принято равным выбросам доменной печи). В сумме: 2,0·1,47 + 0,4 = 3,14 кг/т чугуна, или 6,3 кг SO_2/т.

Выбросы оксидов азота: при производстве окатышей – 0,1 кг/т окатышей, в плавильном агрегате – 0,07 кг/т чугуна (принято равным выбросам в доменной печи). В сумме: 0,1·1,47 + 0,07 = 0,22 кг/т чугуна.

Выбросы CO: в плавильной печи – 3 кг/т чугуна (принято равным выбросам в доменной печи), после восстановления – 20 кг/т. В сумме: 23 кг/т чугуна.

Выбросы опасных компонентов: выбросы продуктов коксования углей в плавильном агрегате не контролируются. При степени их дожигания (60% – аналогично устойчиво достигнутым в агрегате жидкофазного восстановления) и содержании летучих веществ в угле 10% выбросы продуктов коксования составят 1,05·0,1·0,4 = 0,042 т/т, или 42 кг/т чугуна.

Получение металла методом «плавление – восстановление»

Рассматривается вариант плавки на обогащенной неокускованной шихте.

Таблица 1.1

Экобаланс различных способов производства первичного металла

Показатель экобаланса	Твердофазное восстановление	Восстановление – плавление	Плавление – восстановление	Доменная плавка
Затраты энергии: общий расход, МДж/т	15,7	29,5	22,9	15,9
Удельный расход, кг у.т./т	536,9	1008,2	784,1	543,4
Сбережение материалов: коэффициент извлечения железа из сырья, %	76–80	88–90	88–90	88–90
Выбросы в окружающую среду, кг/т	42,0	88,7	18,32	48,16
В том числе:				
твердые частицы	16,4	17,2	35,9	33,6
SO_2	5,5	6,3	12,2	7,4
оксиды азота	0,14	0,2	0,25	0,46
CO	20,0	23,0	127,2	5,7
опасные выбросы	Не определены	42,0	8,5	1,0

Выбросы твердых частиц: вынос пыли из плавильного агрегата составляет 1–3% от загружаемой шихты, тогда при расходе руды 1,71 т/т и угля 850 кг/т вынос твердых частиц составит (1710 + 850)·0,01 = = 25,6 кг/т. При производстве окатышей – 2 кг/т окатышей; выбросы в горно-обогатительном комплексе – 4 кг/т концентрата.

В сумме: 4,0·1,71 + 2,0·1,71 + 25,6 = 35,9 кг/т чугуна.

Выбросы серы: при производстве окатышей – 2 кг/т окатышей; в плавильной печи (содержание серы в угле – 0,6%, степень перехода серы в газ – 90%, в рудной части содержание серы составляет 0,1%): (850·0,006 + 1710·0,001)0,9 = 6,1 кг/т чугуна, или 12,2 кг SO_2/т чугуна.

Выбросы оксидов азота: при производстве окатышей – 0,1 кг/т окатышей; в плавильной печи – 0,08 кг/т. В сумме: 0,1·1,71 + 0,08 = = 0,25 кг/т чугуна.

Выбросы CO: газифицируется углерода 595 – 50 = 545 кг/т чугуна, образуется 545·28/12 = 1272 кг CO. После дожигания (степень 90%) выбрасывается 1272·0,1 = 127,2 кг CO/т чугуна.

Выбросы особо опасных веществ (доля летучих 10%): 850·0,1·0,1 = = 8,5 кг/т чугуна.

Результаты расчета упрощенного экобаланса производства первичного металла приведены в табл. 1.1.

ПРОЦЕССЫ МЕТАЛЛУРГИИ ЖЕЛЕЗА

При низко- и высокотемпературном восстановлении происходят самые разнообразные явления. Некоторые из них достаточно хорошо изучены на примере доменной плавки (твердофазное восстановление оксидов газами, теплообмен в слое, движение газов в слое шихты и др.), другие имеют значение только для металлургии железа (спекание гранул, вторичное окисление и самовозгорание металлического железа и др.).

2.1. Процессы восстановления оксидов

По технологии бездоменной металлургии в качестве восстановителей используют как газы (CO и H_2), так и твердое топливо различного вида. Сравнивая способность к сродству восстановителей и восстанавливаемых оксидов с кислородом (мерой прочности служит стандартное изменение свободной энергии реакции ΔG^0), можно определить температуру начала восстановления того или иного оксида. Исходя из диаграммы изменения свободной энергии с ростом температуры, можно разделить элементы, находящиеся в шихте, на три группы: восстанавливающиеся практически полностью (железо, никель, кобальт, свинец, медь, мышьяк, цинк и др.), частично восстанавливающиеся (кремний, марганец, хром, ванадий, титан и др.) и невосстанавливающиеся (кальций, барий и др.).

2.1.1. Структура и свойства твердых фаз

Оценить и проанализировать процессы, происходящие при восстановлении железорудных материалов, невозможно без использования данных о состоянии и свойствах основных соединений, входящих в состав этих материалов или образующихся в них при металлизации.

2.1.1.1. Строение кристаллических тел

Железорудные материалы представляют собой смесь двух или нескольких кристаллических и аморфных фаз, кроме того, отдельной фазой следует считать поры. Кристаллические соединения являются основными составляющими этих материалов.

Основные силы, способствующие образованию стабильных молекул, – это электростатическое притяжение между противоположно заряженными ионами (ионная связь) и устойчивое строение электронных оболочек, при которых пары электронов одновременно принадлежат двум атомам (ковалентная связь). Возможны и смешанные виды связи. Дополнительными видами связи служат слабые электростатические силы между атомами и молекулами, обусловленные флуктуационным дипольным моментом, меняющимся в зависимости от мгновенного положения электронов (силы Ван-дер-Ваальса).

Силы, действующие между атомами в твердых телах, подобны этим связям, учитывая, что атомы в кристаллических твердых телах размещаются периодически, чтобы силы электростатического отталкивания были минимальными и образовывались связи, соответствующие энергетически наиболее выгодным углам и расстояниям решетки. Главной характеристикой, определяющей энергию и тип связи, является распределение электронов между атомами и молекулами. Твердые тела можно классифицировать как имеющие кристаллическую решетку с ионной, ковалентной, молекулярной, металлической и водородной связями.

Соединения металлов с кислородом в основном имеют ионный характер. Ионная связь характеризуется низкой электропроводностью при низких температурах и высокой ионной проводимостью при высоких температурах. Прочность ионной связи увеличивается с ростом заряда. Характерным свойством металлов является их высокая электропроводность; в металлах в большом количестве имеются носители зарядов – электроны проводимости.

Кристаллы состоят из упорядоченных и периодически расположенных атомов или молекул. Наиболее устойчивыми структурами кристаллов являются те, в которых осуществлена самая плотная упаковка атомов и удовлетворены такие требования, как наличие определенного числа связей на каждый атом, размера атомов, направления связей и т. д. Для простоты атомы рассматривают как шары, упакованные тем или иным способом. Изучение строения кристаллических решеток показывает, что возможны 14 вариантов различных пространственных решеток (решеток Браве), слагающихся из элементарных ячеек с разной величиной осей и углов и группирующихся в порядке

Таблица 2.1

Параметры кристаллической решетки

Система симметрии	Единичный вектор	Угол
Триклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$
Моноклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90°\ \beta = 90°$
Тригональная	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$
Гексагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90°\ \gamma = 120°$
Ромбическая	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Тетрагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Кубическая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$

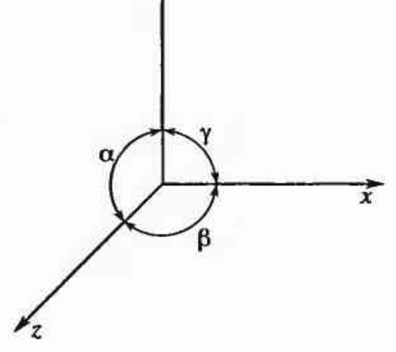


Рис. 2.1. Параметры кристаллических решеток

возрастания симметрии в семь систем: триклинную, моноклинную, тригональную, гексагональную, ромбическую, тетрагональную и кубическую (табл. 2.1, рис. 2.1).

В ионных кристаллах строение решетки значительно зависит от того, как положительные и отрицательные ионы могут быть совмещены в ней, чтобы энергия притяжения была максимальной, а энергия отталкивания – минимальной.

Этот энергетический минимум зависит, в частности, от кристаллохимических радиусов ионов, нм:

O^{2+}	Mg^{2+}	Al^{2+}	Si^{4+}	Ca^{2+}
0,14	0,065	0,50	0,041	0,099
Mn^{2+}	Fe^{2+}	Cr^{2+}	Mn^{3+}	Fe^{3+}
0,08	0,075	0,064	0,062	0,060

Как правило, размер катионов меньше, чем размер анионов, и кристаллическая решетка ионных соединений может быть образована размещением небольших катионов в пустотах, имеющихся между большими анионами. Так, в FeO ионы железа окружены шестью ионами кислорода (находится в шестерной координации), причем коорди-

национное число анионов, располагающихся вокруг катионов, определяется геометрическими соображениями, в соответствии с которыми катион должен находиться в контакте с каждым анионом, т. е. быть от него на расстоянии, соответствующем энергетическому минимуму.

Для многих кристаллических соединений характерно явление полиморфизма, согласно которому у одного и того же химического вещества имеются различные кристаллические модификации. Так, Fe_2O_3 имеет три модификации: α, β, γ. Устойчивость той или иной полиморфной формы при данной температуре зависит от величины свободной энергии. Однако, несмотря на то, что термодинамически стабильным оксидом железа при всех температурах является α-Fe_2O_3, при некоторых условиях могут образоваться β- и γ-Fe_2O_3.

2.1.1.2. Дефекты кристаллической решетки

Многие свойства твердых тел в значительной степени зависят от незначительных отклонений строения их решетки от идеального. Идеальным кристаллом считается такой, решетка которого полностью упорядочена. Атомы в такой решетке «неподвижны», а электроны распределены по состояниям с минимумом энергии. Реальные кристаллы могут иметь несколько типов дефектов; один из них – увеличение амплитуды колебаний атомов, другие – следствие изменений в распределении электронов по возможным энергетическим уровням. Имеется целый ряд атомных дефектов (замещение одного из атомов другим атомом решетки или посторонним атомом, расположение атомов в междоузлиях, не занятый атомом узел решетки или вакансия). Возможно также образование линейных несовершенств – дислокаций.

Из многих типов отклонений наиболее часто встречается внедрение посторонних атомов в решетку основного кристалла (твердые растворы замещения). Например, кристаллы оксида магния часто содержат заметные количества железа, никеля и других элементов; в кристаллах вюстита могут присутствовать ионы кальция, магния, марганца и др. Подобные ряды твердых растворов наблюдаются в системе Fe_2O_3–Al_2O_3 и у многих шпинелей. Возможную степень замещения основных ионов посторонними определяют несколько факторов.

Если размеры двух ионов различаются менее чем примерно на 15%, то это благоприятно для образования твердых растворов замещения. Для ионных кристаллов этот фактор наиболее важный. Если валентности введенного постороннего и основного иона различаются, то это ограничивает образование твердого раствора. Чем выше склонность к

протеканию химических реакций, тем ограниченней возможность замещения основного иона посторонним. Одинаковый тип кристаллической решетки способствует образованию твердого раствора.

Как правило, образование твердого раствора замещения сопровождается появлением вакансий из-за необходимости соблюдения условия электронейтральности решетки. Так, введение ионов трехвалентного железа в вюстит приводит к образованию вакансий катионов. Если посторонние атомы имеют малый размер, то они могут входить в междоузлия решетки (твердые растворы внедрения).

В кристаллах могут встречаться дефекты, образование которых не связано с внедрением посторонних атомов. Если такие дефекты обусловлены равным числом вакансий и атомов в междоузлиях, то их называют дефектами по Френкелю. Кристаллическая система с такими дефектами термодинамически более предпочтительна при высоких температурах. По Френкелю, концентрация вакансий (n_v) и атомов в междоузлиях (n_i):

$$n_i = n_v = n_0 \exp[-E/(kT)], \tag{2.1}$$

где n_0 – концентрация нормальных узлов; E – разница между потенциальной энергией атомов в нормальном узле и в междоузлии; k – постоянная Больцмана.

Таким образом, соотношение числа ионов в междоузлиях и нормальных узлах решетки при данной температуре постоянно. Равновесная концентрация дефектов при комнатной температуре очень мала, но становится значительной при высоких температурах. Однако в чистом виде, т. е. при равном числе атомов в междоузлиях и вакансий, эти дефекты могут быть только в кристаллах со стехиометрическим составом, что редко наблюдается у оксидов.

Другим вероятным типом дефектов, характерным для ионных кристаллов, является одновременное образование вакансий катионов и анионов, концентрации которых находятся в равновесии (дефекты по Шоттки). Наличие вакансий обусловливает повышенную энергию решетки. Для кристаллов типа NaCl уравнение для определения концентраций вакансий аналогично уравнению (2.1).

Кроме вакансий и ионов, в междоузлиях возможно и нарушение соотношения между числом катионов и анионов, т. е. образование нестехиометрических соединений. Характерным примером нестехиометрического соединения является вюстит. Свойства нестехиометрических оксидов – функция их состава; общим свойством для нестехиометрических оксидов является изменение их состава в зависимости от окружающей газовой среды и температуры.

2.1.1.3. Поверхности и границы раздела между фазами

Поверхности и границы раздела между различными фазами имеют большое значение при изучении процессов, протекающих при металлизации руд. Обычно состояние поверхности характеризуют поверхностным натяжением и поверхностной энергией. Для жидкости эти величины равны между собой, для твердого тела они различны. Кристаллы поверхности с различными кристаллографическими ориентациями обладают поверхностными энергиями различной величины. Те из поверхностей, которые совпадают с плоскостями атомов плотнейшей упаковки, имеют минимальную поверхностную энергию и, следовательно, наиболее стабильны.

Многие явления, связанные с влиянием поверхностей и границ раздела фаз на процесс, обусловлены тем, что наличие поверхностной энергии приводит к возникновению разницы давления в среде над разными участками искривленной поверхности. При этом на участках с большей кривизной увеличивается давление пара или растворимость, т. е.

$$\ln p/p_0 = [M\gamma/(\rho RT)](1/r_1 + 1/r_2), \tag{2.2}$$

где p – давление пара над искривленной поверхностью; p_0 – давление пара над плоской поверхностью; M – молярная масса; γ – поверхностная энергия; T – температура; ρ – плотность; R – универсальная газовая постоянная; r_1 и r_2 – главные радиусы кривизны поверхности.

Отметим, что влияние искривленной поверхности становится существенным при малых размерах спекаемых частиц.

Одним из простейших типов поверхностей раздела являются границы между зернами одного и того же материала. Если кристаллы наклонены друг относительно друга, то на границе раздела возникает некоторое несоответствие, эквивалентное вводу краевых дислокаций между кристаллами. Число последних и энергия границы возрастают с увеличением угла относительно наклона кристаллов. Если происходит поворот кристаллов по отношению друг к другу, то образуется сетка винтовых дислокаций. Комбинирование наклона и поворота приводит к образованию сложной системы из винтовых и краевых дислокаций.

Поскольку фазы, присутствующие в железорудных материалах, имеют различные коэффициенты термического расширения, при охлаждении на границах раздела развиваются напряжения, приводящие иногда к растрескиванию и нарушению сплошности образцов. Это явление наблюдается и в однофазных системах, коэффициенты термического расширения которых в разных направлениях неодина-

ковы. В этом случае большое значение имеет размер зерен, причем чем больше размер зерна, тем выше величина возникающего напряжения.

Поскольку поверхность раздела между разными фазами отличается от их внутренних частей повышенной энергией, то она стремится к такой конфигурации, чтобы энергия ее была минимальной. Поэтому растворенные вещества, снижающие поверхностную энергию, концентрируются на поверхности. При разрушении кристаллов оксидов поверхность становится химически более активной. В атмосфере воздуха на ней сразу же адсорбируются атомы кислорода, что приводит к снижению поверхностной энергии.

2.1.1.4. Перемещение атомов в твердых и жидких телах

При химических или структурных изменениях в твердой фазе происходит перемещение атомов. Существуют различные механизмы этого явления, один из них – переход атомов из нормальных узлов решетки в расположенную рядом вакансию. Как было отмечено выше, вакансии существуют в каждом кристалле при всех температурах, отличных от абсолютного нуля. Скорость диффузии атомов в этом случае зависит от легкости перемещения атомов из нормального узла в вакантный и от концентрации вакансий. Передвижение атомов в каком-либо направлении эквивалентно блужданию вакансий в противоположном направлении. В связи с этим в подобном случае можно говорить о диффузии вакансий.

Другим возможным механизмом может быть движение атомов по междоузлиям. Если атомы переходят из нормального узла решетки в междоузлия, как это происходит при образовании дефектов по Френкелю, то далее они легко перемещаются по кристаллу из одного междоузлия в другое. Одним из вариантов этого процесса является так называемый эстафетный механизм, при котором атом, находящийся в междоузлии, переходит в нормальный узел, выталкивая ранее находившийся там атом в новое междоузлие.

Действительный механизм процесса в данной системе определяется относительной величиной энергии, требующейся для протекания этого процесса. Диффузионные процессы, как правило, во многом определяют скорость химических реакций и спекания. Количественно диффузия характеризуется двумя законами Фика:

$$I = -D(\partial c/\partial x), \qquad (2.3)$$

где I – диффузионный поток (количество вещества в единицу времени на единицу площади); c – концентрация вещества в единице объе-

ма; x — расстояние в направлении диффузии; D —коэффициент диффузии, см^2/с;

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial c}{\partial x}\right), \tag{2.4}$$

или, если коэффициент диффузии не зависит от концентрации,

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \tag{2.5}$$

где τ — время.

Согласно выражению Нернста–Эйнштейна, $D_i = B_i RT$, где B_i — подвижность атома (скорость, приобретаемая под действием единицы силы). Это выражение удобно применять при рассмотрении подвижности заряженных частиц и связи между коэффициентом диффузии и электропроводностью.

Атом при перемещении в решетке из одного положения в другое должен пройти через промежуточное положение с высокой энергией. Величина необходимой для этого энергии называется энергией активации процесса, а температурная зависимость коэффициента диффузии может быть представлена в виде:

$$D = D_0 \exp[-E/(RT)], \tag{2.6}$$

где E — кажущаяся энергия активации диффузии.

Величина коэффициента диффузии и его изменение с ростом температуры зависят, прежде всего, от концентрации дефектов кристаллической решетки (вакансий, ионов в междоузлиях) и энергии активации их перемещения по решетке. Как правило, на кривой зависимости между температурой и коэффициентом диффузии различают два участка: низкотемпературный, во многом определяемый наличием примесей (так называемая примесная область диффузии), и высокотемпературный (собственно область диффузии).

Для нестехиометрических оксидов концентрация дефектов кристаллической решетки велика по сравнению с концентрацией дефектов по Френкелю и Шоттки в решетке стехиометрических оксидов или по сравнению с концентрацией дефектов, обусловленных наличием примесей. Энергия активации диффузии катионов при постоянном составе вюстита соответствует величине энергии активации перемещения вакансий по катионным узлам и составляет 125–150 кДж/моль.

В жидкостях диффузия протекает иначе, так как строение решеток в них другое. В этом случае диффузия характеризуется высокими значениями коэффициентов диффузии и низкими значениями величины

энергии активации, так как решетка жидкости обладает высокой степенью неупорядоченности.

Необходимо отметить, что диффузия вдоль границ зерен, где решетка менее упорядочена, должна идти быстрее, чем в объеме кристалла. Точно так же и подвижность атомов на поверхности кристалла должна быть больше, чем внутри кристалла. Таким образом, при низких температурах должна преобладать диффузия по поверхности и границам зерен, а при высоких – объемная диффузия.

2.1.2. Структура и свойства оксидов железа

Железо образует с кислородом три стабильных оксида: $Fe_{1-y}O$, Fe_3O_4 и Fe_2O_3(рис. 2.2). Вюстит $Fe_{1-y}O$ может содержать от 23,1 до 25,6% O. Отсюда видно, что стехиометрическое отношение Fe : O = 1, соответствующее 22,3% O_2, не достигается. Вюстит имеет гранецентрированную кубическую решетку типа NaCl. Если все узлы решетки, соответствующие ионам кислорода, заняты, то в узлах ионов железа имеются вакансии. Считают, что из-за этого в решетке должно находиться эквивалентное число ионов трехвалентного железа, иначе не выполнилось бы условие электронейтральности.

Избыточные положительные заряды ионов железа могут передвигаться по решетке между ионами двух- и трехвалентного железа. Эти заряды называют дефектными электронами, они являются носителями электричества и причиной электропроводности вюстита. Благодаря наличию вакансий ионов железа возможно передвижение ионов железа по решетке, при этом сама вакансия блуждает в противополож-

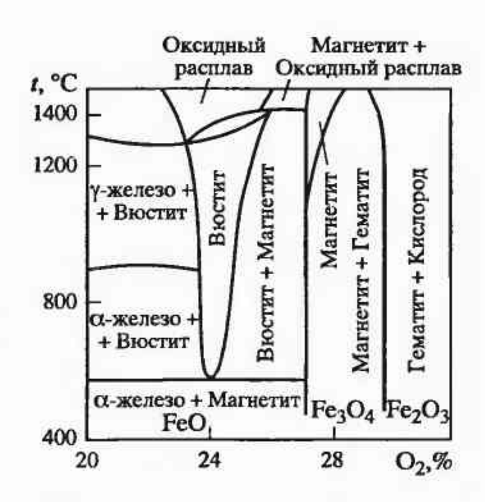


Рис. 2.2. Диаграмма состояния Fe–O

Таблица 2.2

Состав и параметры вюстита

Состав	Количество железа, ат.%	Постоянная решетки, нм	Плотность, г/см^3	Состав	Количество железа, ат. %	Постоянная решетки, нм	Плотность, г/см^3
$Fe_{0,91}O$	47,68	0,4282	5,613	$Fe_{0,93}O$	48,23	0,4292	5,658
$Fe_{0,92}O$	47,85	0,4285	5,624	$Fe_{0,945}O$	48,65	0,4301	5,728

ном направлении. Между коэффициентом самодиффузии железа в вюстите (D^*_{Fe}) и коэффициентом диффузии вакансий ($D_в$) существует следующая зависимость:

$$yD_в = (1 - y)D^*_{Fe}. \quad (2.7)$$

Коэффициент диффузии вакансий в основном не зависит от концентрации вакансий y и, по данным Богданди и Энгеля,

$$D_в = D^0_в \exp[-27800/(RT)], \quad (2.8)$$

где $D^0_в = 4{,}5 \cdot 10^{-2}$ см^2/с.

В соответствии с тем, что дефицит железа имеет следствием известную концентрацию вакансий, следует принять, что в гипотетическом стехиометрическом вюстите некоторое число ионов железа покидает свои узлы и переходит в положение ионов междоузлий. С концентрацией вакансий постоянная решетка вюстита меняется почти линейно (табл. 2.2).

При 570 °C равновесные линии $Fe–Fe_{1-y}O$ и $Fe_{1-y}O–Fe_3O_4$ пересекаются. Следовательно, ниже этой температуры вюстит должен распадаться на железо и магнетит. Магнетит имеет решетку типа шпинели. Параметр решетки α колеблется от 0,8378 до 0,8397 нм. Если ионы железа изоморфно замещены другими элементами в соединении типа $Me_y–Fe_{3-y}O$, то α может изменяться в пределах 0,80–0,89 нм. Для шпинелей характерно, что кислород в решетке образует самую плотную кубическую упаковку. Элементарная ячейка шпинели включает 32 иона кислорода, они охватывают 64 тетраэдрических и 32 октаэдрических узлов решетки, в которые могут быть встроены ионы металла. В ячейке 32 ионам кислорода соответствуют 24 иона металла. Если решетка идеальная, на них приходится 8 из 64 тетраэдрических (или А-узла) и 16 из 32 октаэдрических пустот (или В-узла).

При заполнении октаэдрических и тетраэдрических вершин ионами металла возможны два граничных случая. Первый характеризуется нормальным катионным распределением, когда все двухвалентные ионы находятся в А-узлах, например $ZnFe_2O_4$. Во втором случае вер-

Таблица 2.3

Катионное распределение и кислородный параметр ферритов со структурой шпинели

Феррит	*a*, нм	*u*[1]	λ[2]	Катионное распределение[3]
Fe_3O_4	0,8390	0,379	1,00	$Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]$
$Mg\,Fe_2O_4$	0,8380	0,381	0,90	$Mg^{2+}_{0,1}Fe^{3+}_{0,9}[Mg^{2+}_{0,9}Fe^{3+}_{1,1}]$
$Mn\,Fe_2O_4$	0,8507	0,385	0,20	$Mn^{2+}_{0,8}+Fe^{3+}_{0,2}[Mn^{2+}_{0,2}+Fe^{3+}_{1,8}]$
$FeAl_2O_4$	0,8096	0,389	0,25	$Fe^{2+}_{0,.75}Al^{3+}_{0,25}[Fe^{2+}_{0,25}Al^{3+}_{1,75}]$
$Zn\,Fe_2O_4$	0,8440	0,381	0	$Zn^{2+}[Fe^{3+}_2]$

[1] Кислородный параметр *u* – количественный показатель смещения ионов кислорода вдоль пространственной диагонали куба; определяется из соотношения *au*, равного расстоянию между ионами кислорода и гранью куба; для идеальной решетки шпинели $u_{ид} = 0,375$.
[2] Степень обращенности решетки λ равна доле ионов повышенной валентности в А-узлах.
[3] В символах катионного распределения в квадратных скобках отмечено положение ионов в В-узлах.

шины октаэдра заняты ионами различной валентности. Такую структуру, называемую обращенной шпинелью, имеет магнетит. Бывает и смешанное катионное распределение (табл. 2.3).

В твердых растворах из шпинелей, одна из которых представлена нормальной, а другая – обращенной, возможен переход из одного типа в другой. Некоторые чистые шпинели можно представить как твердый раствор одной нормальной и одной обратной шпинели одинакового химического состава, например магнезиоферрит $Fe^{3+}_{1-x}Mg^{2+}_x[Fe^{3+}_{1+x}Mg^{2+}_{1-x}]O_4$. Подобные твердые растворы, особенно при небольших отклонениях от одной из граничных структур, можно описывать как разупорядоченные нормальные и обращенные шпинели.

Возможен и другой тип разупорядочения, когда оказываются занятыми такие вершины, которые в идеальном кристалле должны быть свободными, а соответствующее число вершин, которые в идеальном случае должны быть занятыми, остаются незаполненными.

Оба типа разупорядочения играют важную роль в диффузии ионов железа в магнетите. Более высокий порядок кислородной части решетки обусловливает более низкую величину коэффициента диффузии кислорода по сравнению с коэффициентом диффузии железа. Обмен электронами между двух- и трехвалентными ионами железа, находящимися в вершинах октаэдров, происходит довольно легко, чем и объясняется высокая электропроводность оксида. Магнетит слабо растворяется в α-Fe_2O_3, причем предельная растворимость растет с

Таблица 2.4

Характеристики оксидов железа

Вещество	Молярная (атомная) масса	Плотность	Молярный объем, отнесенный к атому	
			железа	кислорода
Fe	55,85	7,86	1,00	–
$Fe_{0,95}O$	69,05	5,73	1,78	1,00
α-Fe_2O_3	159,70	5,26–5,35	2,09–2,13	0,32–0,83
γ-Fe_2O_3	159,70	4,4	2,55	1,00
Fe_3O_4	231,55	5,1	2,10	0,93

увеличением температуры. Образующийся твердый раствор, видимо, относится к растворам внедрения.

При нагреве магнетит может принимать избыток оксида трехвалентного железа. Некоторые сведения об искажении решетки при отклонениях от стехиометрического состава магнетита может дать рассмотрение маггемита (γ-Fe_2O_3). Это соединение имеет такую же структуру, как магнетит, однако в каждой элементарной ячейке с 32 ионами кислорода $2\,^2/_3$ вершин октаэдра, занятых ионами железа, здесь остаются незаполненными. Экспериментально установлено, что подобная структура характерна и для магнетита, принявшего избыток кислорода. Коэффициент самодиффузии железа пропорционален парциальному давлению кислорода: $D^*_{Fe} \sim p_{O_2}^{0,4}$.

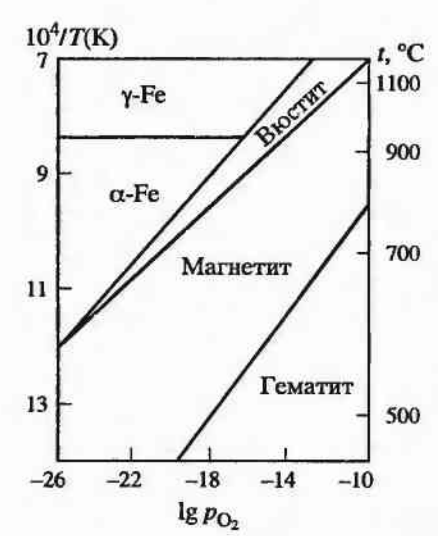


Рис. 2.3. Термодинамические области устойчивости оксидов железа

Магнетит ферромагнитен, температура Кюри 627 °C. При окислении магнетита можно получить различные оксидные фазы, отвечающие одинаковому химическому составу Fe_2O_3. Устойчивым является гематит $\beta - Fe_2O_3$, имеющий тригональную решетку и этим отличающийся от остальных оксидов железа (табл. 2.4). Параметр решетки $\alpha = 0{,}5427$ нм. Гематит является антиферромагнетиком.

Маггемит $\gamma - Fe_2O_3$ ($a = 0{,}8322$–$0{,}8340$ нм) получают при определенных условиях (главное, невысокая температура). Как и магнетит, он ферромагнитен. Иногда отмечают наличие на третьей модификации Fe_2O_3: $\beta = Fe_2O_3$, свойства которой исследованы мало. Термодинамические области устойчивости оксидов железа приведены на рис. 2.3.

2.1.3. Термодинамика восстановления оксидов железа

Процесс восстановления железа из оксидов по принципу Байкова о последовательности превращений протекает ступенчато путем последовательного перехода от высших оксидов к низшим по схеме $Fe_2O_3 \to Fe_3O_4 \to FeO \to Fe$ (выше 570 °C) или $Fe_2O_3 \to Fe_3O_4 \to Fe$ (ниже 570 °C). При этом в соответствии с диаграммой $Fe \to O$ в системе возникают не только низшие оксиды и металл, но и твердые растворы.

Приведем реакции восстановления оксидов железа газообразными восстановителями:

$$3Fe_2O_3 + CP = 2Fe_3O_4 + CO_2 + 37{,}25\ \text{МДж}; \qquad (2.9)$$

$$Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2 - 20{,}96\ \text{МДж}; \qquad (2.10)$$

$$FeO + CO = Fe + CO_2 + 13{,}65\ \text{МДж}; \qquad (2.11)$$

$$3Fe_2O_3 + H_2 = 2Fe_3O_4 + H_2O - 4{,}2\ \text{МДж}; \qquad (2.12)$$

$$Fe_3O_4 + H_2 = 3FeO + H_2O - 62{,}41\ \text{МДж}; \qquad (2.13)$$

$$FeO + H_2 = Fe + H_2O - 27{,}80\ \text{МДж}. \qquad (2.14)$$

Каждая из этих реакций является трехкомпонентной и трехфазной, т. е. обладает двумя степенями свободы. Следовательно, из четырех величин, характеризующих состояние системы (общее давление, температура, парциальное давление восстановителя и продукта восстановления), лишь две могут произвольно меняться. Остальные же являются их функцией. Учитывая, что по принципу Ле-Шателье равновесие не зависит от общего давления, получаем:

$$K = p_{CO_2(H_2O)}/p_{CO(H_2)} = f(T). \qquad (2.15)$$

Поэтому систему можно считать моновариантной. Для реакций (2.9) и (2.12) соответственно:

$$\lg K_p = (1720/T) + 2{,}81 \text{ и } \lg K_p = (-160/T) + 4{,}48. \qquad (2.16)$$

Реакции (2.9) и (2.12) характеризуются очень низкими содержаниями восстановителя в равновесной газовой среде и практически являются необратимыми. Для реакций (2.10) и (2.13):

$$\lg K_p = (-1560/T) + 2{,}00 \text{ и } \lg K_p = (-3440/T) + 3{,}67. \qquad (2.17)$$

Поскольку эти реакции идут с поглощением тепла, константы их равновесия растут с повышением температуры, т. е. содержание CO и H_2 в равновесной смеси падает. Реакция (2.11) сопровождается выделением тепла, в результате чего равновесие с ростом температуры смещается влево:

$$\lg K_p = (1190/T) - 1{,}26. \qquad (2.18)$$

Реакция (2.14) эндотермична, поэтому равновесие с ростом температуры смещается вправо:

$$\lg K_p = (-690/T) + 0{,}405, \qquad (2.19)$$

а с учетом нестехиометричности вюстита

$$Fe_{0,947}O + H_2 = 0{,}947 + H_2O, \qquad (2.20)$$

$$\lg K_p = (-940/T) + 0{,}52. \qquad (2.21)$$

Реакции восстановления магнетита до железа:

$$Fe_3O_4 + 4CO = 3Fe + 4CO_2; \qquad (2.22)$$

$$Fe_3O_4 + 4H_2 = 3Fe + 4H_2O. \qquad (2.23)$$

Реакция (2.22) сопровождается выделением, а (2.23) – поглощением тепла. Суммарный тепловой эффект восстановления оксидов железа оксидом углерода (реакции (2.9)–(2.11)) слабо положительный (~230 кДж/кг железа), а водородом ((2.12)–(2.14)) – отрицательный (~880 кДж/кг железа).

Графическое изображение условий равновесия реакций (2.9)–(2.14) приведено на рис. 2.4. Каждая из линий на диаграмме соответствует изменению равновесного состава газовой фазы в зависимости от температуры для реакций (2.9)–(2.14), (2.22), (2.23); линии соответствуют: *a–b* (2.22); *b–f* (2.10); *b–d* (2.11); *a′–b′* (2.23); *b′–f* (2.13); *b′–d′* (2.14). Линий, соответствующих равновесию реакций (2.9) и (2.12), на диаграмме нет, поскольку они близки к оси абсцисс. Диа-

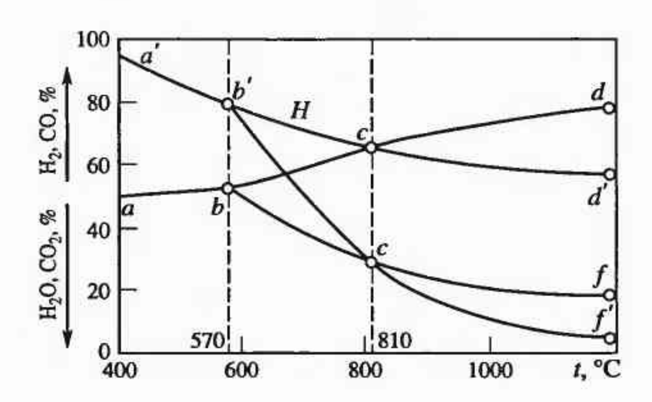


Рис. 2.4. Диаграмма равновесия в системах Fe–O–CO и Fe–O–H_2

грамма дает сведения о составе газа, который необходим для полного восстановления оксидов железа. С учетом избытка газа-восстановителя реакции (2.10), (2.11), (2.13) и (2.14) принимают вид:

$$Fe_3O_4 + mCO = 3FeO + (m-1)CO + CO_2;$$

$$FeO + nCO = Fe + CO_2;$$

$$Fe_3O_4 + pH_2 = 3FeO + (p-1)H_2 + H_2O;$$

$$FeO + qH_2 = Fe + (q-1)H_2 + H_2O.$$

Для реакции (2.11) при 800 °С равновесный состав газа содержит ~70% CO и 30% CO_2, тогда $K = 1/(n-1) = 30/70$; $n = 10/3$. Таким образом, требуется не 1 моль восстановителя, а $3\,^1/_3$ моля.

Из данных рис. 2.4 следует, что газ, который не может быть использован для восстановления FeO, может восстановить Fe_3O_4 до FeO, что делает возможным протекание реакций восстановления высших оксидов железа до FeO при пониженных температурах в начале процесса восстановления, например в верхней части шахтной восстановительной печи.

Анализ кривых равновесия реакций восстановления оксидов железа оксидом углерода показывает, что процесс можно условно разделить на «легкую» и «трудную» части, к первой можно отнести восстановление высших оксидов железа, ко второй – восстановление FeO. Для протекания реакций (2.9), (2.10) требуются невысокие содержания газа-восстановителя в газовой среде. Восстановление FeO возможно при высокой концентрации CO в газовой фазе, причем с ростом температуры величина необходимого избытка восстановителя возрастает.

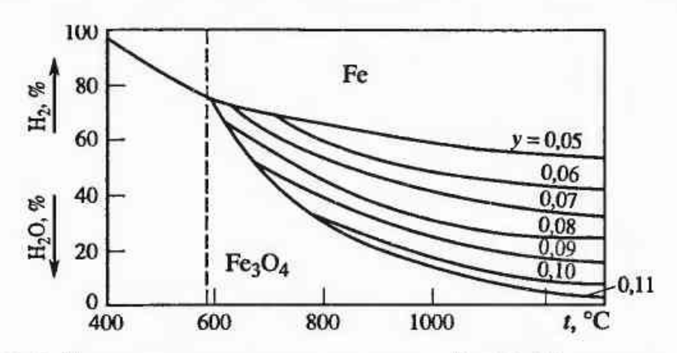


Рис. 2.5. Диаграмма равновесия в системе Fe–O–H_2 с учетом нестехиометричности вюстита

Реакции (2.9)–(2.14) и рис. 2.4 иллюстрируют различия в термодинамике восстановления оксидов железа оксидом углерода и водородом. К основным из них надо отнести следующее. При температурах <810 °С водород является более слабым восстановителем, чем CO, поскольку равновесная концентрация водорода в смеси превышает равновесное содержание оксида углерода. При температуре >810 °С водород становится более сильным восстановителем. Суммарный тепловой эффект реакций восстановления оксидов железа водородом отрицательный и в 4 раза выше суммарного положительного эффекта реакций восстановления оксидов железа оксидом углерода.

Приведенные данные относятся к идеальным системам. В реальных условиях воздействие неучитываемых факторов (образование твердых растворов и др.) меняет приведенные данные. Так, положение линий равновесия восстановления вюстита $Fe_{1-y}O$ меняется в зависимости от доли вакансий ионов железа y в решетке вюстита при восстановлении водородом (рис. 2.5). Восстановление оксидов железа твердым углеродом возможно по следующим реакциям:

$$3Fe_2O_3 + C = 2Fe_3O_4 + CO - 129{,}07\ \text{МДж}; \quad (2.24)$$

$$Fe_3O_4 + C = 3FeO + CO - 187{,}28\ \text{МДж}; \quad (2.25)$$

$$FeO + C = Fe + CO - 152{,}67\ \text{МДж}. \quad (2.26)$$

Для реакции (2.26)

$$\lg K_p = (-7730/T) + 7{,}84. \quad (2.27)$$

Суммарный отрицательный тепловой эффект 4240 кДж/кг железа.

В присутствии твердого углерода при анализе восстановления оксидов железа следует учитывать равновесие в системе C–CO–CO_2:

$$CO_2 + C = 2CO - 166{,}32\ \text{МДж}. \quad (2.28)$$

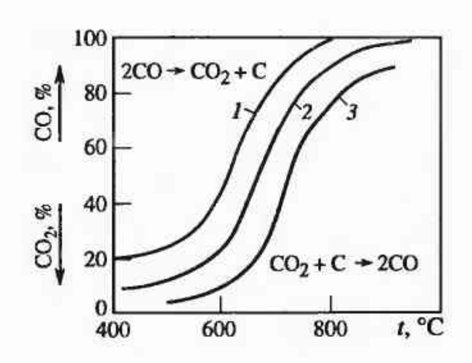


Рис. 2.6. Диаграмма равновесия в системе C–CO–CO_2 при давлении, кПа:
1 – 50; *2* – 100; *3* – 150

Равновесие реакции (2.28), которую называют реакцией газификации углерода или реакцией Белла–Будуара, зависит от давления. При повышении давления равновесие сдвигается влево. На рис. 2.6 приведена диаграмма равновесных линий реакции (2.28). Реакция (2.28) является обратимой. Левее равновесной кривой реакция идет в направлении распада оксида углерода, т. е.

$$2CO = CO_2 + C + 166{,}32\ \text{МДж}, \tag{2.29}$$

правее – в направлении его образования:

$$CO_2 + C = 2CO - 166{,}32\ \text{МДж}. \tag{2.30}$$

Поскольку равновесие реакции зависит от давления, на рис. 2.6 приведена не одна линия равновесного состава газа, а семейство линий. Прямая реакция (2.30) протекает при высоких температурах, поэтому она отличается высокой скоростью и быстротой достижения равновесия. Реакция распада оксида углерода (2.29) протекает медленно: для достижения равновесия необходимо длительное время. Несколько ускоряет (как катализатор) эту реакцию свежевосстановленное железо. Газ в восстановительной печи пребывает 3–15 с, этого времени достаточно для достижения равновесия в области высоких температур и недостаточно для достижения равновесия в низкотемпературной области. Поэтому газ в области высоких температур почти целиком состоит из CO, а газ, покидающий шахтную печь для металлизации, имеет 15–16% CO_2 и 19–20% CO или в пересчете на сумму CO + CO_2 40–45% CO_2 и 55–60% CO, что значительно отличается от равновесных данных. При высоких температурах газ содержит малое количество CO_2, так как скорость реакции $CO_2 + C = 2CO$ велика. В связи с этим реакция восстановления при наличии твердого восстановителя и высоких температурах протекает с затратой твердого углерода, а продуктом восстановления является оксид углерода. Отсюда реакцию восстановления можно записать следующим образом:

$$FeO + CO = Fe + CO_2$$

$$CO_2 + C = 2CO$$

$$FeO + C = Fe + CO. \qquad (2.31)$$

Исходя из вида газообразного продукта восстановления, по аналогии с доменной плавкой различают *прямое* и *непрямое* (*косвенное*) восстановление. Восстановление, в ходе которого продуктом является CO, называют прямым, а восстановление, в ходе которого образуются CO_2 или H_2O, – косвенным. С этой точки зрения реакцию $CO_2 + C = 2CO$ можно также рассматривать как прямое восстановление (если углекислота не является продуктом диссоциации карбонатов).

Реакция (2.31) является удобной схемой для объяснения механизма прямого восстановления. Действительно, трудно представить протекание суммарной реакции прямого восстановления в изображенном виде. В этом случае (реакция в твердой фазе) следовало бы считаться с невозможностью протекания реакции в большем объеме из-за малой протяженности контактных поверхностей оксидов железа и углерода. В действительности же эта реакция при высоких температурах проявляется достаточно сильно, что свидетельствует о том, что кислород от оксида отделяется газом (CO или H_2).

Однако механизм прямого восстановления в достаточной мере еще не расшифрован. Обычно принимают (в согласии с экспериментальными данными), что косвенное восстановление соответствует умеренным температурам (до 900–1000 °C), а прямое – высоким.

Выше рассмотрены особенности прямого восстановления при отсутствии твердых растворов. Появление твердых растворов изменяет реакцию (2.28) в том смысле, что частично вместо чистого углерода появляется связанный или растворенный в железе углерод. В выражении для определения константы равновесия

$$K = p_{CO_2} a_C / p^2_{CO} \qquad (2.32)$$

величина a_C уже не будет равна единице, как принимают для реакции (2.28), так как активность растворенного углерода не равна единице и зависит (при небольших давлениях) от температуры и концентрации углерода в железе. Если $a_C < 1$ (углерод, растворенный в железе), то при равных давлениях и температуре газовая фаза содержит меньше CO, чем по реакции $2CO = C + CO_2$. Иными словами, линии равновесия в этом случае будут располагаться на графике правее и ниже по сравнению с линией, соответствующей реакции газификации чистого графита (рис. 2.7).

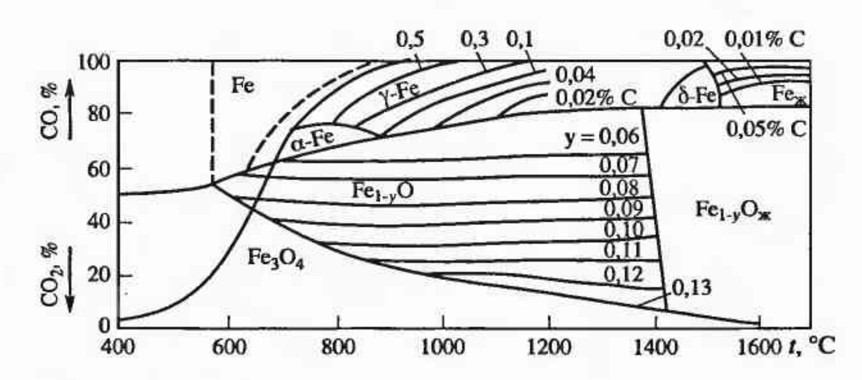


Рис. 2.7. Полная диаграмма равновесия систем Fe–O–CO и C–CO–CO_2

Если образуется карбид Fe_3C, то активность углерода в нем больше, чем у графита, что также вызывает смещение линий равновесного состава газа, но на этот раз влево и вверх. Таким образом, для определения газовой фазы, равновесной к растворам углерода в железе, необходимо знать зависимость a от концентрации углерода в железе и от температуры. Активность углерода в γ-железе

$$a_C = N_C/(1 - 5N_C), \tag{2.33}$$

где N_C — молярная концентрация углерода, доли единицы.

На рис. 2.7 изображена полная диаграмма восстановления оксидов железа в присутствии твердого углерода, учитывающая твердые и жидкие растворы.

В шихтовых материалах оксиды железа могут находиться в виде сложных соединений и твердых растворов. Вюстит может образовывать твердые растворы с MnO, MgO и CaO. Так, при 1100 °C CaO максимально растворяет 15% FeO, а вюстит – 28% CaO. Оксид железа Fe_3O_4 образует твердые растворы с кубическими шпинелями (например, с Mn_3O_4). До 5% оксида хрома растворяется в вюстите при 1350 °C и образует с вюститом соединение $FeCr_2O_3$, которое, в свою очередь, образует непрерывный ряд твердых растворов с магнетитом.

В виде химических соединений оксиды железа присутствуют в соединениях с известью (ферриты кальция и магния) и кремнеземом (фаялит, оливины и др.). В общем случае активность оксидов железа в соединениях и растворах снижается, и в равновесной газовой смеси должна расти доля восстановителя (CO и H_2). Восстановление силикатов железа оксидом углерода при низких температурах практически не идет, т. е.:

$$Fe_2SiO_4 + 2CO = 2Fe + SiO_2 + 2CO_2; \tag{2.34}$$

$$\lg K_p = (-65/T) - 1{,}55 (298\text{–}900\ \text{K}), \tag{2.35}$$

$$\lg K_p = (-510/T) - 2{,}01 (900\text{–}1478\ \text{K}). \tag{2.36}$$

Силикаты железа восстанавливаются в основном прямым путем:

$$Fe_2SiO_4 + 2C = 2Fe + SiO_2 + 2CO; \tag{2.37}$$

для восстановления твердого силиката

$$\lg K_p = (-17900/T) + 16{,}88, \tag{2.38}$$

для восстановления жидкого силиката

$$\lg K_p = (-14700/T) + 14{,}45. \tag{2.39}$$

При восстановлении силикатов железа в области высоких температур возможна следующая схема:

$$Fe_2SiO_4 = 2FeO + SiO_2 - 47{,}46\ \text{МДж}$$

$$2FeO + 2CO = 2Fe + 2CO_2 + 27{,}30\ \text{МДж}$$

$$2CO_2 + 2C = 4CO - 332{,}64\ \text{МДж}$$

$$Fe_2SiO_4 + 2C = 2Fe + SiO_2 + 2CO - 352{,}80\ \text{МДж} \tag{2.40}$$

или 3150 кДж/кг железа. В случае прямого восстановления вюстита расходуется 2730 кДж/кг железа. Таким образом, восстановление силикатов железа требует дополнительного расхода горючего на компенсацию отрицательного теплового эффекта реакции и проведение процесса восстановления. При плавке на основных шлаках

$$Fe_2SiO_4 + 2CaO + 2C = Ca_2SiO_4 + 2Fe + 2CO - 352{,}80\ \text{МДж}. \tag{2.41}$$

Присутствие извести значительно улучшает условия восстановления силикатов.

2.1.4. Особенности восстановления оксидов при наличии растворов

2.1.4.1. Восстановление оксидов, находящихся в растворе

Рассмотрим восстановление оксидов на примере FeO, растворенного в железе. Непрямое восстановление происходит следующим образом:

$$[FeO]_{тв} + CO = Fe_{тв} + CO_2. \quad (2.42)$$

Система трехкомпонентна. Если раствор ненасыщен, то число фаз равно 2 (раствор и газ), а число степеней свободы – 3. В насыщенных растворах добавляется оксидная фаза, находящаяся в равновесии с раствором, и система становится двухвариантной. Из параметров, влияющих на положение равновесия, необходимо исключить давление, так как превращение протекает без изменения объема. Следовательно, в ненасыщенных растворах равновесный состав газа определяется двумя величинами: температурой и концентрацией, а в насыщенных, так же как при отсутствии растворов, – только температурой:

$$K' = a_{Fe}p'_{CO_2}/a_{FeO}p'_{CO} = a_{Fe}CO'_2/a_{FeO}CO', \quad (2.43)$$

где a_{Fe} и a_{FeO} – активность железа и его оксида соответственно; CO'_2 и CO' – равновесные концентрации CO_2 и CO при восстановлении раствора.

Если $a_{Fe} = 1$ и $a_{FeO} = \gamma_{FeO}N_{FeO}$, где γ_{FeO}– коэффициент активности вюстита; N_{FeO} – мольная доля вюстита в растворе, а $K' = CO_2/CO$ (для восстановления чистых фаз), получим

$$CO'_2/CO' = (CO_2/CO)\gamma_{FeO}N_{FeO}. \quad (2.44)$$

Отсюда следует, что в ненасыщенных растворах ($N_{FeO} < 1$) равновесный газ беднее CO_2 и богаче CO, чем при восстановлении чистых фаз. С уменьшением концентрации FeO уменьшается отношение CO_2/CO, т. е., чем ниже содержание оксида, тем труднее его восстанавливать и тем богаче восстановителем должна быть газовая смесь. Это объясняется понижением упругости диссоциации и повышением прочности оксида по мере уменьшения его концентрации в растворе.

Прямое восстановление происходит по схеме

$$FeO + CO = Fe + CO_2$$

$$\underline{CO_2 + C \ \ = 2CO \quad\quad}$$

$$FeO + C \ = Fe + CO. \quad (2.45)$$

Система в ненасыщенных растворах двухвариантна, а при постоянном давлении имеет одну степень свободы. Температура равновесия становится функцией концентрации FeO. По мере уменьшения концентрации оксида его становится труднее восстановить, что, в частности, проявляется в повышении температуры начала реакции.

2.1.4.2. Переход продукта восстановления в раствор

Рассмотрим восстановление MnO, когда продукт реакции (марганец) растворяется в железе (в реальных условиях без перевода марганца в раствор приводимая реакция не идет):

$$MnO_{тв} + CO = [Mn]_{Fe} + CO_2. \quad (2.46)$$

Число компонентов равно 4 (добавляется железо). Оксид марганца малорастворим в железе и практически образует самостоятельную фазу. В ненасыщенном растворе марганца в железе система трехфазна (раствор марганца в железе, MnO и газ) и трехвариантна, а равновесный состав газа – функция температуры, давления и концентрации марганца. Пренебрегая влиянием давления, получаем следующую зависимость:

$$K' = a_{Mn}CO_2'/a_{MnO}CO'. \quad (2.47)$$

При $a_{MnO} = 1$ и $a_{Mn} = \gamma_{Mn}N_{Mn}$ получаем

$$CO_2'/CO' = (CO_2/CO)(1/\gamma_{Mn}N_{Mn}). \quad (2.48)$$

Отсюда вытекает, что в присутствии растворителя железа, когда $N < 1$, равновесный состав газа беднее оксидом углерода, чем при получении чистого металла. Следовательно, при переводе продукта реакции в раствор восстановление оксида облегчается, так как увеличивается его упругость диссоциации. При прямом восстановлении облегчение условий для протекания реакции проявляется в снижении температуры равновесия.

2.1.5. Кинетика и механизм восстановления оксидов

2.1.5.1. Современные представления о механизме восстановления оксидов

Для практических целей недостаточно знать, что исследуемая реакция принципиально возможна, о чем нам сообщает термодинамика. Не менее важно иметь сведения о времени (скорости) протекания данной реакции. Восстановление оксидов, как правило, сложный и многостадийный процесс, включающий в себя разнообразные самостоятельные явления со всеми присущими лишь им закономерностями. Переплетение этих закономерностей создает достаточно сложную общую картину, которую, чаще всего, крайне трудно расшифровать.

В общем случае при рассмотрении любого восстановления приходится решать два основных вопроса: во-первых, в какой среде проходит акт химического взаимодействия, приводящего к отнятию кислорода от оксида (от этого зависит та или иная последовательность отдельных стадий процесса); во-вторых, в зависимости от схемы процесса, какая стадия является самой медленной, определяющей общую скорость процесса восстановления в целом.

В общем случае взаимодействие, сопровождающееся отнятием кислорода от оксида металла, может происходить в газовой фазе, на границе металл–оксид или низший оксид–высший оксид. Иногда основное место взаимодействия меняется во время протекания реакции, еще более затрудняя ее анализ. Однако чаще всего полагают неизменным место отнятия кислорода от оксида; основные теории восстановления оксидов металлов исходят из этого основного предположения. А.А. Байков одним из первых предложил цельную схему механизма восстановления оксидов:

$$MeO = Me + {}^1/_2O_2;$$

$$B + {}^1/_2O_2 = BO;$$

$$MeO + B = Me + BO.$$

Процесс состоит из двух стадий: диссоциации оксида металла MeO и окисления восстановителя B кислородом оксида. Несомненные преимущества этой модели – простота и удобство для расчетов. Время возникновения теории – первое двадцатилетие XX века, но и сейчас эта схема широко применяется при расчетах расходов тепла при восстановительных процессах и составлении тепловых балансов этих процессов.

Накопление экспериментальных данных привело к выводу о малой роли диссоциации оксидов в процессе восстановления, так как реальные упругости диссоциации оксидов, служащие, как известно, мерой их прочности, малы настолько, что ими можно пренебречь. Чем ниже упругость диссоциации, тем прочнее оксид. Так, $\lg p_{FeO}$ при 700 и 1700 °C составляет соответственно –20,8 и –6,9; $\lg p_{MgO}$: 32,7 и –12,3 и т. д. Такими же свойствами обладает большинство оксидов, за исключением некоторых высших оксидов отдельных металлов. Например, при диссоциации $3Fe_2O_3 = 2Fe_3O_4 + {}^1/_2O_2$ равновесное парциальное давление кислорода становится равным атмосферному при 1383 °C, при диссоциации $3Mn_2O_3 = 2Mn_3O_4 + {}^1/_2O_2$ – при 940 °C, а при диссоциации $2MnO_2 = Mn_2O_3 + {}^1/_2O_2$ – даже при 460 °C. Однако таких оксидов очень мало.

Современная трактовка вопроса термической диссоциации оксидов, по И.С. Куликову, заключается в следующем. Если исходная система кроме оксида содержит и металл в виде чистых конденсированных фаз, то равновесные парциальные давления кислорода в реакциях диссоциации и образования оксида одинаковы. Если же в исходной системе присутствует только оксид, то продукт диссоциации – металл – может образоваться и в конденсированном, и в газообразном состоянии. Для получения металла в конденсированном состоянии необходимо, чтобы давление его пара, образовавшегося при диссоциации оксида, было не меньше давления насыщенного пара над твердым или жидким металлом при данной температуре. Если конденсация не происходит и металл остается в газовой фазе, константа равновесия реакций диссоциации и образования оксида различна и величина, принимаемая за упругость диссоциации, не является мерой прочности оксида.

Наряду с этим следует иметь в виду, что диссоциация не обязательно проходит по схеме: $MeO = Me + {}^1/_2O_2$. Возможно протекание диссоциации, например, с образованием атомарного кислорода: $MeO = Me + O$.

Существует мнение, что участие атомарного кислорода в диссоциации часто бывает значительным и даже преимущественным. В качестве примера ниже приведена сводка реакции диссоциации SiO_2 (числитель – кДж; знаменатель – кДж/моль газа):

Реакция:	ΔH
1. $SiO_2 = SiO_{2_{газ}}$	588/588
2. $SiO_2 = Si + O_2$	911/911
3. $SiO_2 = 2SiO + O_2$	1407/704
4. $2SiO_2 = 2SiO + O_2$	790/790
5. $SiO_2 = SiO + 2O$	643/643
6. $SiO_2 = Si_{газ} + 2O_2$	1861/620
7. $SiO_2 = Si_{газ} + O_2$	1365/683
8. $SiO_2 = SiO_{газ} + 2O$	1058/529
9. $2SiO_2 = 2SiO_{газ} + O_2$	1621/540
10. $2SiO_2 = Si_{газ} + 2O_2$	2415/805
11. $2SiO_2 = Si_{2_{газ}} + 4O$	3406/681.

С учетом того, что наиболее вероятна реакция, характеризующаяся минимальным тепловым эффектом, отнесенным к молю газообразного продукта, предпочтительнее протекание восьмой реакции, а не второй, как обычно принимают. Эта трактовка роли диссоциации разработана еще недостаточно, однако расчеты показывают, что при температурах ниже 1300 °С диссоциация низших оксидов железа и марганца не играет заметной роли.

В середине 1930-х годов появилось новое представление о механизме восстановления оксидов, известное под названием адсорбционно-автокаталитической теории. В ее разработке активное участие принимали Г.И. Чуфаров, О.А. Есин, П.В. Гельд, С.Т. Ростовцев. Это представление можно выразить в виде схемы

$$\mathrm{MeO} + B = \mathrm{MeO}\cdot B_{\text{адс}}$$

$$\mathrm{MeO}\cdot B_{\text{адс}} = \mathrm{Me}\cdot B\mathrm{O}_{\text{адс}}$$

$$\mathrm{Me}\cdot B\mathrm{O}_{\text{адс}} = \mathrm{Me} + B\mathrm{O}$$

$$\mathrm{MeO} + B = \mathrm{Me} + B\mathrm{O}.$$

Реакция восстановления проходит в три стадии: адсорбция газа-восстановителя на поверхности восстанавливаемого оксида, химическая реакция на поверхности оксида, десорбция продукта восстановления. В адсорбционно-автокаталитической теории местом взаимодействия считается граница газ–поверхность оксида, автокатализ в некоторых случаях был обнаружен на раннем этапе восстановления.

В основу новой теории положена необходимость прямого контакта газа-восстановителя с восстанавливаемым оксидом металла. Это позволило применить для оценки механизма и кинетики восстановления известные закономерности из физической химии, физики и химии поверхности. Таким образом, были объяснены непонятные ранее такие опытные результаты, как данные Стальхане и Мальмберга о непропорционально значительном влиянии добавок окислителей (CO_2 и H_2O) на скорость реакций восстановления. В этом случае новая теория выделила роль адсорбции и показала, что молекулы некоторых газообразных продуктов восстановления, являясь более активными адсорбентами, занимают наиболее активные места поверхности восстанавливаемого оксида, резко снижая степень и скорость восстановления. Можно привести и другие примеры.

Однако получение новых экспериментальных данных, особенно с помощью новейших методов исследований, непрерывно выявляло ограниченность адсорбционно-автокаталитической теории. Известно, что адсорбционная способность веществ с ростом температуры снижается. Для получения надежных результатов эксперименты разработчик адсорбционно-автокаталитической теории проводил при низких температурах, но это не соответствовало реальным условиям металлургических процессов. Роль процессов доставки газа-восстановителя к поверхности железорудного материала и отвода продуктов восстановления не отрицалась, но оценивалась недостаточно. Имелись некоторые методические ошибки в экспериментах.

Современные представления о механизме восстановления кусков железорудного материала подчеркивают, прежде всего, многообразие процессов, происходящих при восстановлении. Среди них следует подчеркнуть, к сожалению, недооцениваемую до настоящего времени роль твердофазных процессов – реакций и диффузии в твердых телах. Практически для всех условий (начиная со степени восстановления 50–60%) процессы в твердой фазе лимитирующие. Необходимо отметить, что наиболее развиты представления о механизме восстановления единичного куска газом-восстановителем. Мало теоретических и экспериментальных разработок, направленных на выявление процессов восстановления газом слоя кусков, восстановления твердым восстановителем твердых и жидких оксидов, восстановления газом жидких оксидов. Поэтому авторы уделили основное внимание восстановлению единичных кусков газообразным восстановителем. Этот объект является наиболее важным для практики, так как подавляющая доля металла, внедоменного восстановления, получается при твердофазном восстановлении кускового материала газом. Для этого процесса характерна определенная последовательность этапов восстановления. В пространстве между кусками железорудного материала и в крупных порах кусков течет газ-восстановитель. Вокруг отдельных кусков и около поверхности макропор образуются граничные потоки газа.

Массообмен между газовой фазой и восстанавливаемым оксидом невозможен без транспорта реагентов (восстановителя и продукта восстановления) через этот граничный слой. Затем газ-восстановитель для контакта с поверхностью куска должен диффундировать по микропорам куска, а также через слой образовавшихся твердых продуктов восстановления внутрь куска. Газообразные продукты восстановления должны тем же путем отводиться от места реакции. Далее газ-восстановитель должен вступить в контакт с оксидом железа, т. е. должна произойти адсорбция газа на поверхности твердой фазы. На этой поверхности протекает собственно реакция восстановления, которая включает в себя отнятие кислорода от оксида, образование и рост зародышей продуктов восстановления – магнетита, вюстита или железа. Последующий рост слоя продуктов реакции происходит путем твердофазных реакций и диффузии в твердой фазе.

Таким образом, восстановление оксидов есть сумма отдельных процессов, каждый из которых характеризуется собственным равновесием. Движущей силой отдельных этапов служит отклонение от этих равновесий. Например, мера движущей силы диффузии есть падение концентраций (или давления) реагентов в начале и конце диффузионного пути. В общем случае восстановление оксидов складывается из следующих стадий: подвод газа-восстановителя к куску железорудного

материала (или внешняя диффузия газа); диффузия газа-восстановителя по порам куска к его поверхности; адсорбция газа-восстановителя на поверхности оксида; диффузия газа-восстановителя или ионов в твердой фазе; собственно химическое взаимодействие с отнятием кислорода от молекулы оксида; образование зародышей металлической фазы; десорбция продуктов восстановления; отвод продуктов восстановления из пор куска. Поскольку любая из стадий может лимитировать процесс восстановления по скорости, рассмотрим кратко названные этапы.

2.1.5.2. *Внешняя диффузия газа*

Диффузия вещества, как известно, обусловлена различной его концентрацией в различных частях системы, и вещество переносится в направлении от большей концентрации к меньшей. В этом случае диффузия подчиняется двум законам Фика [уравнения (2.3)–(2.5)]. Такую диффузию часто называют молекулярной или свободной диффузией. Коэффициенты свободной диффузии газов-восстановителей в бинарных смесях и длины свободного пробега молекул приведены в табл. 2.5. Коэффициент диффузии газов 1 и 2 в бинарной смеси определяется формулой

$$D_{1,2} = k\frac{T^{3/2}}{(\sigma_1+\sigma_2)^2 p}\left(\frac{M_1+M_2}{M_1 M_2}\right)^{1/2}, \qquad (2.49)$$

где T – температура, p – давление, M_1, и M_2 –молярные массы газов 1 и 2; σ_1 и σ_2 – диаметры молекул газов 1 и 2, нм; k – коэффициент, зависящий от размерности величин.

При постоянной температуре коэффициент диффузии изменяется обратно пропорционально общему давлению смеси или сумме концентраций компонентов смеси. Рост температуры вызывает увеличение коэффициента диффузии пропорционально t в степени 3/2 (при постоянном давлении) или t в степени 1/2 (при постоянном количестве газа в единице объема). Замеры показывают, что в реальных смесях при постоянном давлении коэффициент диффузии пропорционален t^m (где m = 1,5–2,0).

Кроме того, при движении газа, обтекающего частицы железорудного материала, происходит *конвективная диффузия*, которая обусловлена разной плотностью в отдельных участках системы. Такая диффузия наблюдается только в подвижной среде, для нее скорость в значительной степени зависит от характера движения потока, который может быть ламинарным и турбулентным.

Таблица 2.5

Коэффициент диффузии газов $D_г$, см^2/с (числитель) и длина свободного пробега молекул $\lambda \cdot 10^{-5}$, см (знаменатель), в бинарных газовых смесях (p = 98 кПа)

t, °C	$CO+N_2$	H_2+N_2	H_2+H_2O	$CO+CO_2$
500	1,09/2,64	3,68/3,34	4,64/3,57	0,95/2,63
700	1,65/3,58	5,51/4,44	6,91/4,76	1,51/3,71
900	2,30/4,52	7,64/5,62	9,58/6,01	2,20/4,91
1100	3,05/5,53	10,06/6,84	12,62/7,32	3,01/6,22

При *ламинарном* режиме отдельные струи газа перемещаются параллельно твердой поверхности, и перенос диффундирующего вещества из среды к поверхности твердого тела и обратно (перпендикулярно потоку газа) осуществляется молекулярной диффузией. *Турбулентный* режим характеризуется беспорядочным движением небольших объемов газа, скорость которых непрерывно меняется по величине и направлению. Концентрация вещества в объеме в результате перемешивания сравнительно быстро выравнивается, но у твердой поверхности всегда имеется малоподвижный тонкий слой, где сохраняются ламинарный режим и градиент концентрации газа. Этот *пограничный* (или *диффузионный*) слой создает наибольшее сопротивление переносу газа, так как в нем протекает сравнительно медленная молекулярная диффузия. Следовательно, перенос определяется переходом газа через эту пленку, а наблюдаемая скорость диффузии (или диффузионный поток I) – уравнением

$$I = D(C_1 - C_2)/l. \qquad (2.50)$$

Уравнение (2.50) получают из выражения (2.3) при условии, что толщина пограничного слоя l, концентрации газа на границах пограничного слоя являются постоянными и равными C_1, и C_2, а количество газа, входящего и выходящего из пограничного слоя, постоянно. В этом случае концентрация газа в пограничном слое меняется от C_1 до C_2 линейно.

При оценке внешнего переноса обычно пользуются критериями подобия. *Критерий Рейнольдса* характеризует соотношение сил вязкости и инерции в движущейся среде:

$$Re = \rho u d/\eta, \qquad (2.51)$$

где ρ – плотность среды; u – скорость среды; d – характеристический размер потока; η – коэффициент динамической вязкости.

Критерий Пекле характеризует соотношение количества вещества, переносимого за счет конвекции (udC/dx) и диффузии $D \cdot \partial^2 C/\partial x^2$:

$$Pe = ud/D, \qquad (2.52)$$

где D – коэффициент диффузии газа.

При большом значении Ре молекулярной диффузией можно пренебречь по сравнению с конвективной. При $Re \ll 1$, наоборот, пренебрегают конвективной диффузией по сравнению со свободной.

Критерий Шмидта является диффузионным критерием (аналогичен критерию Прандтля для теплообмена):

$$Sc = Pe/Re = \nu/D, \qquad (2.53)$$

где $\nu = \eta/\rho$ – коэффициент кинематической вязкости.

Для газов $Sc \sim 1$ и $Pe \sim Re$.

Если обозначить $D/l = \beta$, получим

$$I = \beta(C_1 - C_2). \qquad (2.54)$$

Величину β называют ***коэффициентом массопередачи***. Он зависит от всех величин, определяющих скорость переноса, кроме концентраций, и по аналогии с коэффициентом пропорциональности в выражении закона действия масс его иногда называют константой скорости диффузии. При турбулентном движении β имеет характер эмпирического коэффициента и его значение зависит от газодинамической обстановки процесса. С повышением скорости потока газа и степени его турбулентности толщина пограничного слоя газа уменьшается, а величина коэффициента массопередачи возрастает.

Связь массообмена с газодинамикой потока может быть выражена эмпирической функцией

$$l/d = f(Re, Sc). \qquad (2.55)$$

При сопоставлении этой величины с формулой коэффициента массообмена можно получить ***критерий Шервуда*** (аналогичный критерию Нуссельта для теплообмена):

$$Sh = \beta d/D. \qquad (2.56)$$

В этих выражениях d – характеристическое расстояние, обозначающее размер обтекаемого газом сферического куска. Критерий Шервуда связан с критериями Рейнольдса и Шмидта следующим образом:

$$Sh = C + C'Re^m Sc^n, \qquad (2.57)$$

где C и C' – константы.

Для случая, когда газ обтекает шарообразные куски, $C = 2$, при $u = 0$ величина $Sh = 2$, $C' = 0{,}6$. Для ламинарного потока $m = 1/2$, $n = 1/3$. Для турбулентного потока $m = 0{,}5$–$0{,}8$; $n = 1/3$. Отсюда коэф-

фициент массопередачи приблизительно пропорционален квадратному корню из скорости газа.

Критерий Шмидта для чистых газов в зависимости от давления, температуры и типа газа составляет 0,6–0,8. Для газовых смесей критерий Шмидта, чаще всего, имеет меньшее значение, чем для чистых газов. Для смеси водорода и диоксида углерода (соотношение 1:1) $Sc = 0{,}25$ при 20 °С. С ростом доли более тяжелого компонента величина критерия Шмидта снижается, так как в интервале 50–100% CO_2 вязкость почти постоянна, плотность растет, а D_{12} остается почти постоянным. Для смесей $H_2 = N_2$ также характерно подобное явление.

До последнего времени шли споры о возможности лимитирующего влияния внешней диффузии на общую скорость восстановления железорудных материалов. Рассмотрим некоторые простые соотношения. Считаем, что процесс состоит из двух стадий: химической реакции и внешней диффузии.

Для описания совместного протекания химической реакции на поверхности и диффузии применяют различные приближенные методы. В одном из них – методе равнодоступной поверхности, разработанном Д.А. Франк-Каменецким, принимается, что все участки реакционной поверхности одинаково доступны для диффузии; диффузия и химическая реакция протекают последовательно и независимо друг от друга; концентрация газа-восстановителя одинакова на всей поверхности. Это возможно при отсутствии глубоких и мелких пор в реагирующем твердом теле. Вся реакционная поверхность может рассматриваться как внешняя.

Для простых химических реакций изменение скорости

$$v = kc^n, \tag{2.58}$$

где c – концентрация газа-восстановителя на поверхности оксида; k – константа скорости реакции; n – порядок реакции.

Для процесса на единице наружной поверхности беспористого материала, когда $n = 1$, можно записать

$$v = \beta(C_0 - C) = kC, \tag{2.59}$$

где C_0 – концентрация газа-восстановителя в ядре потока.

Равенство скоростей последовательных звеньев (диффузии и реакции) и наблюдаемой скорости процесса при установившемся режиме обосновано, например, Н.Л. Гольдштейном, тогда

$$c = \frac{c_0}{1 + k/\beta}; \tag{2.60}$$

$$v = kc = \frac{kc_0}{1 + k/\beta} = \frac{c_0}{1/k + 1/\beta}. \qquad (2.61)$$

Таким образом, наблюдаемая константа скорости процесса из уравнения (2.61)

$$k' = \frac{1}{1/k + 1/\beta}. \qquad (2.62)$$

Ее удобнее выразить через обратные величины, т.е.

$$1/k' = 1/k + 1/\beta, \qquad (2.63)$$

где первое слагаемое характеризует химическое, а второе – внешнедиффузионное звено процесса.

Из уравнения (2.63) следует, что обратная величина наблюдаемой константы скорости процесса восстановления равна сумме обратных значений констант скоростей последовательных звеньев процесса. Такой вывод, полученный для реакции, состоящей из двух стадий, применим в простейшем случае (если все звенья имеют первый порядок) к системам с любым числом последовательных звеньев.

Если константа скорости характеризует пропускную способность того или иного звена, то обратное ее значение представляет собой сопротивление этого звена. Следовательно, уравнение (2.63) показывает, что общее сопротивление протеканию процесса равно сумме сопротивлений последовательных звеньев. Необходимо отметить, что это явление аналогично законам построения электрических цепей.

При фильтрации газа через слой частиц или обтекании отдельных кусков по формуле Сокольского

$$Sh - 2 + 0{,}16Re^{2/3} \qquad (2.64)$$

повышение линейной скорости газа приводит к увеличению наблюдаемой константы скорости процесса, которая стремится к постоянному значению, когда внешнедиффузионное сопротивление ($1/\beta = d/DSh$) становится пренебрежимо малым по сравнению с химическим сопротивлением.

Однако эти представления, хотя и широко распространены в литературе, не подтверждаются наблюдаемой количественной связью скорости процесса с расходом газа, которая показывает, что при малых расходах газа скорость процесса возрастает в гораздо большей мере, чем это следует из указанной формулы. Наряду с этими данными (Н.Л. Гольдштейна, К.К. Шкодина и др.) результаты опытов

Ю.П. Свинцова, К.К. Шкодина показали, что при изменении линейной скорости газа в случае постоянного его расхода скорость процесса вообще не меняется.

Таким образом, при реальных условиях процесса восстановления и фильтрации газом слоя кусковых железорудных материалов внешняя диффузия не может лимитировать процесс восстановления, а влияние массового расхода газа на скорость процесса следует объяснять иными факторами, что будет рассмотрено ниже.

Между прочим, отсутствие тормозящего влияния внешней диффузии можно проиллюстрировать другими рассуждениями.

Если иметь в виду, что *критерий Нуссельта*

$$Nu = \alpha d/\lambda, \tag{2.65}$$

где α – коэффициент теплопередачи, Дж/(см^2·с·К); λ – коэффициент теплопроводности, Дж/(см·с·К); d –характеристическая величина размера твердого тела, см, а *критерий Прандтля*

$$Pr = \nu/a, \tag{2.66}$$

где ν – кинематическая вязкость газа, см^2/с; a – температуропроводность, см^2/ с, то можно пересчитать критерий Нуссельта в критерий Шервуда, используя зависимости этих критериев от Re, и соответственно определить значение коэффициентов массообмена β и теплопередачи a.

Поскольку константа C' в уравнениях

$$Sh \sim C'Re^m \text{ и } Nu \sim C'Re^m \tag{2.67}$$

должна иметь для равных геометрических соотношений одинаковое численное значение, получаем

$$Sh = C + C'Re^m\, Sc^{1/3}. \tag{2.68}$$

По данным И.С. Куликова и др.,

$$Nu = C + C'Re^m Pr^{1/3}, \tag{2.69}$$

откуда

$$Sh = Nu(Sc/Pr)^{1/3} = Nu(a/D)^{1/3}. \tag{2.70}$$

Следовательно, $\beta \sim D^{2/3}$. Если $D \sim T^{1,5-2,0}$, то $\beta = T^{1,0-1,3}$. Температурная зависимость других звеньев процесса значительно сильнее. Именно поэтому сколько-нибудь заметное влияние внешнего массопереноса на общую скорость восстановления может проявиться при очень высоких температурах.

2.1.5.3. *Диффузия газа в порах кускового материала*

При движении газа в порах приведенные выше закономерности сохраняют свою силу лишь в том случае, если размер поры много больше средней величины свободного пробега молекул, т. е. для пор размером > 100 нм. В более мелких порах столкновения молекулы о стенки поры будут чаще, чем соударения молекул. Такое движение газов называют *кнудсеновским*. Коэффициент кнудсеновской диффузии

$$D_к = \frac{8}{3} d \sqrt{RT/(2\pi M)}, \quad (2.71)$$

где d – эффективный размер поры (радиус круглой поры, равной по площади сечения фактической), а диффузионный поток (количество вещества в молях, проходящего за 1 с поверхность в 1 см^2)

$$I_к = \frac{8}{3} d(\Delta p / l \sqrt{2\pi MRT}), \quad (2.72)$$

где Δp – разность давлений газа в начале и конце диффузионного пути; l – длина поры.

Сравнение формул (2.71) и (2.49) показало, что в отличие от свободной диффузии коэффициент кнудсеновской диффузии не зависит от давления, в то время как величина диффузионного потока зависит от давления. Далее можно вывести, что скорость кнудсеновского течения $I_к$ по абсолютной величине меньше скорости диффузии в пограничном слое газа I при тех же условиях во столько раз, во сколько размер микропоры меньше длины свободного пробега молекул газа. Однако следует иметь в виду, что суммарная площадь сечения микропор очень велика. Действительно, коэффициент самодиффузии газа

$$D_{11} = 2/3 \nu\lambda, \quad (2.73)$$

где v – средняя арифметическая скорость движения молекул газа; λ – длина свободного пробега молекул.

Учитывая, что

$$v = \sqrt{8RT/(\pi M)}, \quad (2.74)$$

т. е. зависит только от природы газа и его абсолютной температуры, из выражения (2.71)

$$D_к = 2/3 \nu d, \quad (2.75)$$

где d – эффективный размер поры.

Таким образом, коэффициент кнудсеновской диффузии равен коэффициенту самодиффузии при $\lambda = d$. Исходя из этого, температура, давление газа и размер пор по-разному влияют на скорость свободной и кнудсеновской диффузии лишь потому, что D_{12} (или D_{11}) зависит от λ, а для $D_к$ величина λ постоянная, равная размеру поры. В связи с этим величину $1/\lambda$ можно считать сопротивлением свободной диффузии, а $1/d$ – сопротивлением кнудсеновской диффузии. Следовательно, для переходной области между свободной и кнудсеновской диффузией коэффициент диффузии, по К.К. Шкодину, можно выразить уравнением

$$\frac{1}{D}=\frac{3}{2\nu}\left(\frac{1}{\lambda}+\frac{1}{d}\right) \tag{2.76}$$

или

$$D=\frac{2}{3}\frac{\nu d}{\left(1+\dfrac{d}{\lambda}\right)}. \tag{2.77}$$

При $d << \lambda$ выражение (2.77) совпадает с формулой (2.75), а при $d >> \lambda$ – с формулой (2.73). При $d/\lambda > 10$ коэффициент D практически не зависит от размера пор и обратно пропорционален давлению; при $d/\lambda < 0,1$ он не зависит от давления и прямо пропорционален эффективному размеру пор. В промежуточной области коэффициент диффузии прямо пропорционален размеру пор и обратно пропорционален давлению в степени n $(1 > n > 0)$.

При дальнейшем уменьшении размера пор мы сталкиваемся с ситуацией, когда диаметр поры соизмерим с диаметром молекулы, и для того, чтобы диффундировать через такие поры, молекулы должны обладать дополнительной энергией, необходимой для преодоления сил притяжения со стороны поверхности твердого тела.

Энергия активации (E) зависит от размера поры. При кнудсеновском течении $E = 0$. Для очень мелких пор

$$D_т = D_0\exp[-E/(RT)]. \tag{2.78}$$

В связи с этим такой вид диффузии называют *активированным*. Диффузионный поток в этом случае, согласно закону Фика,

$$I = D_а(\Delta c/l), \tag{2.79}$$

где $D_а$ – коэффициент активированной диффузии; Δc – изменение концентрации газа внутри твердого тела по диффузионному пути l.

Концентрация газа в твердом теле зависит от его растворимости и в большинстве случаев остается неизвестной величиной. Поэтому вместо уравнения (2.79) пользуются соотношением

$$I = k\Delta p/l, \qquad (2.80)$$

где Δp – разница парциального давления газа в начале и конце диффузионного пути; k – постоянная проницаемости, означающая количество газа, диффундирующего за 1 с через 1 см^2 площади тела толщиной 1 мм при разности парциальных давлений 1,33 кПа. Величина k резко возрастает с увеличением температуры, т. е.

$$k = k_0 \exp[-E/(RT)], \qquad (2.81)$$

где k_0 – коэффициент; E – энергия активации, зависящая от природы газа и твердого тела.

В случае активированной диффузии смеси газов, как и при кнудсеновском течении, каждый компонент диффундирует независимо от других, и скорость проникновения отдельных компонентов смеси зависит только от градиента концентрации каждого газа и его коэффициента диффузии. Однако в отличие от кнудсеновского течения соотношение скоростей активированной диффузии различных газов связано не с массами молекул, а определяется отношением экспоненциальных членов. Поскольку различие величин энергии активации для отдельных газов велико, активированная диффузия в значительно большей мере является избирательной, чем молекулярное течение. Основные закономерности диффузии газа в порах приведены в табл. 2.6.

К.К. Шкодин провел обстоятельное исследование пористости агломератов различного состава и свойств. Средний радиус пор изменяется в пределах 20–250 нм, суммарная поверхность пор составляет 1000–4000 см^2/г, причем поверхность крупных микропор (6000–35000 нм) составляла < 0,7%, хотя объем и намного превышал объем мелких пор. Сопоставление данных по замерам поверхности и среднего размера пор и кривых изменения скорости восстановления позволило сделать вывод о наличии взаимосвязи между ними. К.К. Шкодин экспериментально подтвердил линейную зависимость средней за 40 мин скорости восстановления различных агломератов от поверхности пор радиусом > 30 нм. Для других типов агломератов подобная зависимость скорости восстановления от поверхности пор найдена для пор размером > 15 нм. Наличие подобной зависимости свидетельствует о том, что даже поры размером много меньше средней длины свободного пробега молекул газа-восстановителя доступны воздействию восстановителя и скорость диффузии выше скорости процессов, про-

Таблица 2.6

Основные закономерности диффузии газов в порах твердой фазы

Диффузия	Радиус пор	Формула для коэффициента диффузии	Зависимость от внешних факторов		Примечание
			коэффициента диффузии	диффузионного потока	
Свободная	$d >> \lambda$	$D_{11} = 2/3v\lambda$	$D_{11} \sim T^{1,5-2,0}/p$ Не зависит от размера пор	$I \sim T^{0,5-1,0}$ Не зависит от давления	Коэффициент взаимной диффузии зависит от природы обоих компонентов смеси
Кнудсеновская	$d << \lambda$	$D_к = 2/3vd$	$D_к \sim T^{0,5}$ Не зависит от давления	$I \sim d(p/T^{0,5})$	Компоненты диффундируют независимо друг от друга со скоростями $v = 1/M^{0,5}$
Активированная	Соизмерим с диаметром молекулы	–	$D_а \sim \exp(-E/RT)$ Не зависит от давления	$I \sim \exp(-E/RT)$ Для диффузии через металлы $I \sim p^{0,5}$. В остальных случаях $I \approx p$	Энергия активации зависит от природы газа и твердого тела, а скорость диффузии от растворимости газа в твердом теле

исходящих на поверхности пор. В более мелких порах скорость диффузии газов меньше максимально возможной скорости реакции на поверхности, и газ в порах достигает равновесного состава. В этом случае скорость восстановления зависит только от скорости диффузии газа в порах.

2.1.5.4. *Адсорбция*

Для того чтобы произошла реакция твердого тела с газом, необходим их контакт. Но реагировать с оксидом могут лишь молекулы, которые после столкновения с поверхностью твердого тела не

отразились от нее, а некоторое время были с ней связаны. В температурной области, в которой восстановление идет с заметной скоростью, на поверхности оксида находятся лишь молекулы, удерживаемые химическими связями. Время пребывания на поверхности физически адсорбированных молекул составляет $\sim10^{-7}$ с. В химически адсорбированных молекулах внутримолекулярные связи могут ослабляться или даже исчезать. Вновь возникшие связи между химически адсорбированными молекулами, а также и элементами поверхности твердого тела могут быть, напротив, настолько прочными, что при последующей адсорбции атомы твердого тела могут перейти в газ. Таким образом, максимальная скорость реакции между газом и оксидом ограничена количеством молекул газа, которые в единицу времени сталкиваются с поверхностью оксида.

Число столкновений молекул газа с поверхностью оксида можно определить, исходя из выражения

$$Z_i = p_i N_{\text{Л}} / \sqrt{2\pi RTM}, \qquad (2.82)$$

где p_i – парциальное давление газа-восстановителя; M_i – молекулярная масса газа-восстановителя; $N_{\text{Л}}$ – число Лошмидта, моль$^{-1}$.

Для водорода по уравнению (2.82), например, при 1000 °С и 98 кПа величина $Z_i = 5\cdot10^{23}$ столкновений/(см$^2\cdot$с). Сравнение с реально замеренными скоростями реакций восстановления показывает, что число столкновений примерно на четыре порядка выше.

2.1.5.5. Процессы в твердых фазах

В отличие от многих гетерогенных процессов восстановление в твердофазной системе характеризуется образованием в начальный период слоя продуктов реакции. Дальнейший ход процесса во многом связан с характеристикой этого слоя: при образовании пористого слоя продуктов возможна диффузия газа-восстановителя внутрь куска, при наличии плотного слоя процесс невозможен без твердофазных химических реакций и диффузии.

При восстановлении гематита по ходу процесса в непосредственном контакте между собой находятся Fe–FeO; FeO–Fe_3O_4 и Fe_3O_4–Fe_2O_3. Наружный слой вюстита взаимодействует с газом-восстановителем, например $FeO + H_2 = Fe + H_2O$. Для дальнейшего протекания реакции необходима диффузия в твердых продуктах восстановления.

На общую скорость восстановления может влиять диффузия лишь в крайнем (внешнем) из образовавшихся слоев металла или низшего оксида. Диффузия во внутренних слоях – это процесс, не оказываю-

щий непосредственного влияния на скорость восстановления. Движущей силой диффузии является градиент активности железа между отдельными фазовыми границами. Активности железа устанавливаются на обеих сторонах оксидной фазы, поэтому толщина внутренних слоев оксидов зависит от скорости восстановления, а не наоборот. Напротив, толщина внешнего слоя продуктов восстановления постоянно растет с увеличением степени восстановления.

Диффузия в решетке соединения протекает преимущественно путем блуждания дефектов решетки, например вакансий или ионов по междоузлиям. В связи с этим более подвижными являются такие компоненты, в решетке которых присутствуют подобные дефекты. В вюстите значительными дефектами являются вакансии ионов железа, они делают возможной диффузию железа в решетке оксида. Диффузия происходит при восстановлении высших оксидов через внешнерасположенный слой вюстита от фазовой границы вюстит–газ или вюстит–железо до фазовой границы вюстит–магнетит.

Диффузионный поток железа описывается выражением

$$I_{Fe} = D_в(3/V_{FeO})\Delta y, \quad (2.83)$$

где $D_в$ – коэффициент диффузии вакансий ионов железа; V_{FeO} – мольный объем FeO; Δy – разность концентраций вакансий на пути диффузии.

Формула (2.83) удобна, поскольку $D_в$ не зависит от y, т. е.

$$yD_в = (1 - y)D^*_{Fe}, \quad (2.84)$$

где D^*_{Fe} – коэффициент самодиффузии железа в вюстите.

Введя толщину слоя x и проведя дальнейшие преобразования, получим

$$I = \frac{3}{\xi V_{FeO}}\left(1+|z|\right)\left(D^*_{Fe} + D^*_{O}\right)\left(1-\frac{c}{c'}\right), \quad (2.85)$$

где I – поток вещества в слое вюстита; $|z|$ – абсолютная величина заряда диффундирующего дефекта; D^*_O – коэффициент самодиффузии кислорода; c и c' – концентрации дефектов на обеих фазовых границах, причем с – меньшее из этих значений.

Принимая $|z| = 2$; $c' > c$ и $D^*_{Fe} > D^*_O$, получим

$$I = \frac{3}{\xi V_{FeO}} D^*_{Fe}. \quad (2.86)$$

Если принять, что скорость увеличения толщины слоя продукта

восстановления пропорциональна скорости диффузии через него и обратно пропорциональна толщине слоя, то

$$d\xi/d\tau = kD(\Delta c/\xi), \tag{2.87}$$

где Δc – разность концентраций диффундирующего компонента; k – коэффициент пропорциональности.

Интегрируя уравнение (2.87) в пределах от 0 до t, получаем

$$\xi = \sqrt{2kD\Delta c\tau}. \tag{2.88}$$

Используя закон Фика,

$$I = F\sqrt{D\Delta c/(2k\tau)}, \tag{2.89}$$

здесь F– площадь, через которую проходит диффузия.

Таким образом, при неизменной разности концентраций диффундирующих компонентов на границах слоя его толщина (степень восстановления) увеличивается пропорционально $\tau^{0,5}$, а скорость диффузии через слой (скорость восстановления) убывает пропорционально $\tau^{0,5}$. На практике в ходе восстановления меняются градиент концентрации и фронт диффузии. Это искажает полученную выше зависимость.

По вопросу о том, какой ион диффундирует, нет единого мнения. Большинство специалистов склоняются к тому, что в магнетите и вюстите диффундируют преимущественно катионы железа, а кислород относительно неподвижен.

Наряду с диффузией в невосстановленном продукте идут твердофазные реакции, например, $Fe_3O_4 + Fe = 4FeO$; $4Fe_2O_3 + Fe = 3Fe_3O_4$. Без твердофазных реакций представить себе процесс восстановления невозможно. Покажем это на простом расчете. Удельная поверхность пор в железорудных материалах, замеренная методами ртутной порометрии, составляет 0,2–0,5 м^2/г. Примененные методы не позволяют получить надежные данные по пористости с размером пор < 10–30 нм. Учитывая это, а также то, что восстановление идет с уменьшением мольного объема материала примерно в 2 раза, условно примем удельную поверхность пор 1,5 м^2/г. Примем также доступную для проникновения газа толщину слоя металла на поверхности пор равной 10 нм. Тогда объем доступного для газа-восстановителя твердого оксида составит $1{,}5\cdot10^4\cdot10^{-6} = 1{,}5\cdot10^{-2}$ см^3/г. Общий объем твердого оксида при его плотности 4 г/см^3 составит $2{,}5\cdot10^{-1}$ см^3/г. Таким образом, объем твердого оксида, доступного в течение всего процесса восстановления для проникновения газа-восстановителя, составит величину ~ 10% всей массы твердого оксида. В этом расчете не учтено явление спекания металлического железа, которое, как указано выше, активно идет

при температурах > 900 °С и существенно снижает пористость. В связи с этим следует утверждать, что в любых условиях восстановления на втором его этапе лимитирующими должны быть процессы в твердой фазе. В поддержку этого мнения накоплено много фактического материала. Приведем лишь следующее.

В обстоятельном исследовании Ю.Б. Войтковского и С.М. Крейнина показано, что, начиная со степени металлизации образцов 40–60%, процесс лимитируется твердофазными процессами. Ими же было обнаружено, что при низкотемпературном восстановлении гематита (< 800 °С) магнетит, как промежуточная оксидная стадия, имеет состав, заметно отличающийся от стехиометрического. Мёссбауэровский анализ продуктов восстановления показал, что в этом случае существует целый набор магнетитов с различной стехиометрией вплоть до максимально упорядоченного по вакансиям (γ-Fe_2O_3). Это позволило предположить, что переход α-$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ осуществляется через соединение, структурная формула которого записывается в виде

$$Fe^{3+}\left[Fe^{3+}_{\frac{5}{3}-\frac{2}{3}x}Fe^{2+}\square_{\frac{1}{3}-\frac{1}{3}x}\right]O_4. \quad (2.90)$$

Появление нестехиометрического магнетита при низких температурах и его отсутствие при высоких температурах восстановления гематита являются дополнительным подтверждением лимитирующего действия твердофазных процессов в продуктах восстановления.

Многочисленные исследования процесса восстановления оксидов, проведенные Д.И. Рыжонковым, показали, что при высоких температурах кинетика процесса описывается уравнением Гинетлинга–Броунштейна:

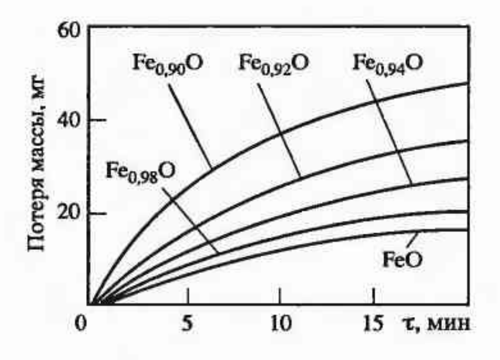


Рис. 2.8. Влияние нестехиометричности вюстита на степень его восстановления водородом(800 °С). По данным З.И. Некрасова и В.Ф. Мороза

$$1 + 2(1 - \alpha) - 3(1 - \alpha)^{2/3} = k\tau, \quad (2.91)$$

что свидетельствует о преимущественном протекании твердофазной реакции (α – степень восстановления).

По исследованиям З.И. Некрасова и В.Ф. Мороза, на рис. 2.8 приведены кривые восстановимости чистого вюстита (брикеты приблизительно одинаковой плотности) с разной степенью нестехиометричности. График характеризует прямую зависимость степени (и скорости) восстановления от доли вакансий и, следовательно, от диффузии в твердой фазе. Кривые хорошо описываются параболической зависимостью, что также подтверждает лимитирующий характер твердофазных процессов.

2.1.5.6. *Реакция на границе фаз*

Для протекания процесса восстановления необходим непосредственный контакт восстановителя и оксида. Реагировать с оксидом могут только те молекулы газа-восстановителя, которые после столкновения с поверхностью твердого тела не отразились от поверхности, а в течение требуемого для реакций времени находились на поверхности. В связи с этим максимальная скорость восстановления ограничена числом молей газа, которые сталкиваются с твердым телом. Например, для водорода при 1000 °С и 98 кПа расчетное число столкновений составляет $5 \cdot 10^{23}$ столкновений/(см$^2 \cdot$с), что на четыре порядка выше, чем замеренные скорости реакций. Адсорбированные молекулы вступают в химическую реакцию с оксидами железа.

Если процесс восстановления лимитирует химическая реакция, то реакционная поверхность линейно перемещается внутрь куска. Обозначив исходный радиус окисного шара r_0, а радиус невосстановленной части r_i, получаем

$$-dr_i/d\tau = k/d_0, \quad (2.92)$$

где d_0 – исходное содержание кислорода в куске; k – коэффициент пропорциональности.

После интегрирования

$$r_i = r_0 - (k/d_0)\tau. \quad (2.93)$$

Учитывая, что $R = 1 - (r_i^3/r_0^3)$, получаем выражение Мак-Кевана:

$$d_0 r_0[1 - (1 - R)^{1/3}] = k\tau. \quad (2.94)$$

Как и в случае твердофазных реакций, при лимитирующем характере реакций на границе фаз, размер частицы входит в знаменатель константы скорости в первой степени. Таким образом, при режиме

восстановления, лимитируемом скоростью химической реакции, относительная величина восстановленного слоя $[1 - (1 - R)^{1/3}]$ должна линейно расти со временем.

Опыты Мак-Кевана были выполнены с достаточно плотной и беспористой рудой. В этом случае образовывался четкий реакционный фронт между восстановленной и невосстановленной зонами куска. Однако химическая реакция может лимитировать процесс и в том случае, если кусок руды обладает очень высокой пористостью, так что газ-восстановитель может беспрепятственно диффундировать в глубь куска, тогда восстановление идет по всему объему куска, а формула (2.94) применима при условии, что r_0 является радиусом рудных зерен и скорость восстановления не зависит от радиуса куска.

2.1.5.7. Зародышеобразование

При отнятии кислорода у оксида на поверхности материала происходит местное изменение соотношения Ме–О. Первичный металл, оказавшийся свободным, выделяется в виде отдельных зародышей. Число и распределение последних зависят от структуры поверхности оксида. Для роста зародыша необходим транспорт металла от места отнятия кислорода к зародышу; он происходит путем диффузии ионов металла и электронов в решетке оксида и по поверхности. Скорость отнятия кислорода, с одной стороны, и диффузия металла, с другой, определяют, имеется ли в области между первично образовавшимися зародышами перенасыщение металлом, необходимое для образования следующих зародышей, и соответственно растет ли плотность зародышей. Плотность и форма зародышей, а также тип их развития обусловливают превращение зародышей в плотный слой новой фазы, отделяющей основной оксид от газовой фазы, или в губку, через поры которой газ имеет непосредственный доступ к исходному веществу.

При восстановлении до металла чаще наблюдается образование пористой губки. Вюстит при восстановлении магнетита оксидом углерода растет в виде беспористого слоя. При восстановлении пористых руд часто наблюдают игольчатые кристаллы металла, которые врастают в зерна оксида. Выделение металла в оксиде обусловливает появление напряжений, приводящих к разламыванию зерен и образованию новой поверхности. Образование и рост зародышей могут привести к изменениям объема и поверхности пор.

Перенасыщение оксида железом как предпосылка для образования металлической фазы влияет на кинетику восстановления, так как

активности железа и кислорода в оксиде состава FeO связаны между собой соотношением

$$a_{\text{Fe}}^{m}a_{\text{O}}^{n} = \text{const}. \qquad (2.95)$$

Следовательно, повышение активности металла приводит к снижению активности кислорода оксидной фазы, что воздействует на скорость реакции на межфазной границе.

По опытам Г. Шефера (350 °С, восстановитель – водород), пока в высокопористых таблетках гематита кислород еще сохранился, металлическое железо не образуется, что объясняется высокой активностью кислорода, при которой магнетит не пересыщается железом, без чего невозможно образование зародышей железа. Влияет также и то, что при существовании гематита в порах брикета существует высокое давление водяного пара. Только после исчезновения гематита давление водяного пара падает так резко, что активность железа в магнетите становится достаточной для образования зародышей.

В связи с этим не исключено, что значительное влияние содержания водяного пара в газовой фазе на низкотемпературное восстановление магнетита также объясняется влиянием активности кислорода на образование и рост зародышей металлической фазы.

Контролируя изменение электропроводности вюститных образцов при 900 °С и восстановлении смесями $CO + CO_2$, С. Штотц смог обнаружить пересыщение оксида железа, которое должно превышать требуемое для образования зародышей металла. Установлено, что величина критической активности железа (a_{Fe}) не превышала 1,015. В этом случае пересыщение металлом не влияет на кинетику реакции на границе фаз, если активность кислорода газовой фазы не близка к равновесной величине.

Полагают, что критическое пересыщение, необходимое для образования зародышей, с ростом температуры должно снижаться. В связи с этим и влияние зародышеобразования на скорость восстановления с ростом температуры также уменьшается. В общем следует считать, что зародышеобразование оказывает основное влияние на кинетику восстановления, изменяя структуру слоя образующегося продукта. При образовании плотного слоя затрудняется проход газа-восстановителя к восстанавливаемому оксиду.

2.1.5.8. Процесс восстановления и лимитирующая стадия

После рассмотрения отдельных стадий процесса восстановления можно сделать вывод о том, что лимитировать процесс по ско-

рости, видимо, могут три стадии: диффузия газа в порах, химическая реакция на границе фаз и процессы в твердой фазе. Как было показано ранее, твердофазные процессы являются лимитирующим звеном на втором этапе процесса практически во всех реакциях восстановления. Выявление же лимитирующего звена на первом этапе восстановления является сложной задачей.

Степень участия в процессе восстановления внутренней поверхности гранул железорудного материала (она составляет преимущественную часть общей поверхности) зависит от соотношения скоростей диффузии газа в порах куска и реагирования их на поверхности пор. Если возможная скорость диффузии превышает скорость самого химического взаимодействия восстановителя с твердым оксидом, то концентрация CO и H_2 в порах не отличается от их концентрации на поверхности куска и в процессе участвует вся внутренняя поверхность полностью. Такой режим называют *кинетическим*. При обратном соотношении скоростей диффузии газа в порах и химической реакции диффузия поставляет к внутренней поверхности меньше восстановителя, чем может быть использовано на поверхности пор. В этом случае концентрация CO и H_2 падает до равновесного значения и бóльшая часть поверхности не участвует в восстановлении. Такой режим называют *внутреннедиффузионным*.

Я.Б. Зельдович и, независимо от него, Э. Тиле показали, что степень использования внутренней поверхности (φ) в процессе для реакции первого порядка по концентрации зависит от параметра μ. Формулы были предложены для реакции на поверхности пористых катализаторов, т.е. когда тело при реакции не меняется. Затем они были распространены на процессы газификации угля. С.Т. Ростовцев использовал эти возможности (независимо от работ Зельдовича и Тиле) и для восстановления пористых железорудных материалов. В этом случае следует учитывать образование слоя продуктов восстановления на поверхности куска, следовательно, и возможность лимитирующего влияния процессов в твердой фазе. Однако и критерий Зельдовича–Тиле, и критерий Ростовцева (о нем будет сказано ниже) не учитывают тормозящего влияния твердофазных процессов:

$$\mu = \sqrt{2kT/(Dr273)}, \tag{2.96}$$

где k – истинная константа скорости процесса на поверхности пор; D – коэффициент диффузии газа в порах куска; r – радиус пор; T – температура, К.

Для шара радиусом R степень использования внутренней поверхности

$$\varphi = \frac{3}{\mu R}\left[\operatorname{cth}(\mu R) - \frac{1}{\mu R}\right]. \qquad (2.97)$$

Для пластины толщиной $2l$

$$\varphi = \operatorname{th}(\mu l)/(\mu l). \qquad (2.98)$$

Степень использования внутренней поверхности – это отношение фактической скорости реагирования газа в порах к максимально возможному значению. Она показывает, во сколько раз внутренняя поверхность частиц хуже используется, чем наружная. Параметр φ рассчитан для условий, когда все поры расположены только вдоль радиуса шара. Поскольку у однородных материалов отношение площади поперечного сечения пор к внешней поверхности куска должно быть постоянной величиной, то в принятой схеме одновременно предполагается, что площадь сечения пор пропорциональна квадрату радиуса шара. Это означает, что либо поры имеют форму конуса с вершиной в центре шара, либо их количество пропорционально поверхности шара. Для указанных допущений в реальных материалах нет никаких оснований. В связи с этим неясно, каковы практические погрешности от применения формулы Зельдовича–Тиле. Проверку выполнили К.К. Шкодин и М.Р. Какаванди, которые предложили другую зависимость:

$$\varphi = \frac{16}{\pi\mu R}\int_0^1 x^2 \operatorname{th}\left(\mu R\sqrt{1-x^2}\right)dx, \qquad (2.99)$$

где x – координата середины поры на расстоянии от центра шара, доли радиуса.

Результаты расчетов приведены на рис. 2.9. С уменьшением μR параметр φ стремится к 1. Если $\mu R < 0{,}2$, то $\varphi > 0{,}993$. При росте μR значение интеграла в формуле (2.99) стремится к 1/3, а все выражение – к $16/(3\pi\mu R)$.

Формула Шкодина–Какаванди выведена для схемы с расположением пор во всех направлениях, а результаты расчетов, как видно на рис. 2.9, не очень отличаются. Если $\varphi \sim 1$ ($\mu R < 0{,}2$), мы имеем дело с кинетическим режимом восстановления, т. е. режимом, где общая скорость процесса лимитируется скоростью собственно химической реакции. При этом режиме скорость процесса прямо пропорциональна внутренней поверхности и не зависит от размера пор, коэффициентов диффузии и размеров кусков материала.

При $\mu R > 15$ осуществляется внутреннедиффузионный режим. В этом случае общая скорость процесса зависит от крупности гранул

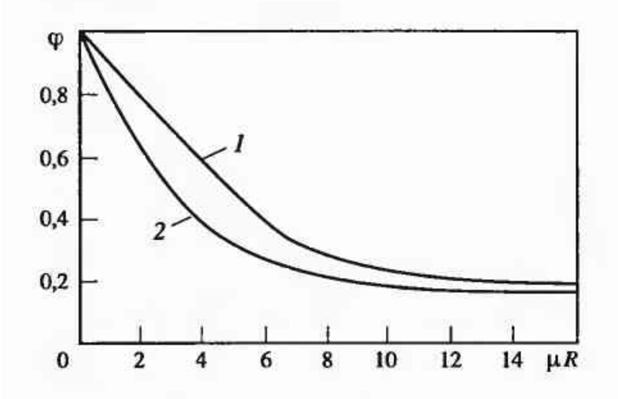


Рис. 2.9. Результаты расчета степени использования внутренней поверхности по формулам Зельдовича–Тиле (*1*) и Шкодина–Какаванди (*2*)

железорудного материала, радиуса пор и коэффициентов диффузии газов.

При $0,2 < \mu R < 15$ наблюдается переходный режим. Основным недостатком этого показателя является то, что поры в куске железорудного материала имеют самые различные размеры, а в формулу (2.96) входит значение среднего размера пор. В связи с этим степень использования пор в одном куске может быть различной, а в полипористом материале одновременно могут иметь место разные режимы восстановления. По С.Т. Ростовцеву, критерием является показатель

$$S = \sqrt{\frac{k\alpha}{D\beta}}R, \tag{2.100}$$

где k – константа скорости химической реакции; D – коэффициент диффузии газа через поры; α –удельная поверхность пор; β – удельный объем пор.

При малых значениях S ($< 0,1$) процесс проходит в кинетическом режиме, т. е. скорость восстановления лимитируется скоростью химической реакции. При больших значениях S (> 40) считают, что процесс идет в диффузионном режиме. Промежуточным значениям S соответствует переходная область. Считают, что при низких температурах восстановления проявляется кинетический режим, а при высоких – диффузионный.

Однако значение критерия S является весьма приближенным. К.К. Шкодин справедливо отметил, что общий объем пор не может характеризовать диффузионного сопротивления, так как в порах разного диаметра механизм диффузии неодинаков. Кроме того, в формуле (2.100) α и β связаны зависимостью

$$\alpha = 2\beta/r, \tag{2.101}$$

Рис. 2.10. Зависимости скорости восстановления v от степени восстановления R при $S < 0{,}1$ (*1*), $S > 40$ (*2*) и комбинации формул (*3*)

где r – средний радиус поры, поэтому в параметре S, видимо, необходимо учитывать не объем и поверхность пор отдельно, а средний радиус пор.

Естественно, что показатель S имеет те же недостатки, которые были отмечены выше при оценке критерия μR. Кроме того, оба они не могут характеризовать режим, где лимитирующей стадией являются процессы в твердой фазе. Таким образом, можно сделать вывод, что эти показатели могут характеризовать лишь начальный этап процесса восстановления.

По упрощенным связям в кинетической области процесса восстановления скорость восстановления (v) связана со степенью восстановления (R), т. е.

$$v \sim (1 - R)^{2/3}. \tag{2.102}$$

В области, лимитируемой диффузией в порах,

$$v \sim \frac{(1-R)^{1/3}}{1-(1-R)^{1/3}}. \tag{2.103}$$

Учитывая, что в реальном процессе с ростом степени восстановления один режим переходит в другой, общее изменение скорости соответствует комбинации этих формул, которая может быть упрощенно представлена зависимостью первого порядка:

$$v \sim (1 - R). \tag{2.104}$$

Зависимости скорости восстановления от степени восстановления, выраженная формулами (2.102)–(2.104), графически изображены на рис. 2.10.

2.1.6. Влияние различных факторов на скорость восстановления

2.1.6.1. Влияние температуры

Химический акт восстановления оксидов железа газом является гетерогенной реакцией. По аналогии с реакциями в гомогенной среде эту зависимость можно описывать законом Аррениуса:

$$k = k_0 \exp[-E/(RT)], \qquad (2.105)$$

где k – константа скорости химической реакции; T – абсолютная температура. К; k_0 – предэкспоненциальный коэффициент; E – кажущаяся энергия активации процесса.

Связь скорости диффузии с температурой зависит от механизма диффузии: для свободной диффузии газа в газовой среде и крупных порах скорость возрастает пропорционально $T^{0,5-1,0}$, а в мелких порах даже замедляется пропорционально $T^{0,5}$. Скорость же активированной диффузии газа или компонентов в твердой фазе подчиняется экспоненциальной зависимости, в результате чего резко ускоряются процессы на реакционной поверхности, а следовательно, и восстановление в крупных порах. Одновременно снижается величина поверхности пор, доступных воздействию газа-восстановителя, так как возрастает поверхность пор, в которых газ успел достигнуть равновесного состава. В результате суммарная диффузия возрастает не в той мере, как растет скорость диффузии в твердой фазе. Итак, воздействие температуры на скорость диффузии должно быть более резким для материалов с большой долей крупных пор.

2.1.6.2. Влияние давления

Влияние давления на процесс восстановления оксидов сложно и зависит от того, в каких условиях идет восстановление и какой восстановитель используется. Если восстановление проходит с применением оксида углерода или водорода, то влияние давления на скорость процесса восстановления в большой степени зависит от того, какой этап является лимитирующим. Процессы внешней диффузии (диффузия газа в пограничном слое и крупных порах) подчиняются законам свободной диффузии, поэтому ее скорость не зависит от давления. Связь между скоростью собственно химической реакции (v) и парциальным давлением газа-восстановителя (p) выражается уравнением

$$v = kp/(1 + kp) \qquad (2.106)$$

или менее точно

$$v \sim kp^n, \tag{2.107}$$

где k и n – константы, а $n < 1$.
Таким образом, в кинетической области скорость восстановления газом должна увеличиваться с повышением давления, стремясь к некоторому пределу.

Изменение давления существенно влияет на внутреннюю диффузию. Так как повышение давления ускоряет диффузию газа в порах, размеры которых соизмеримы с длиной свободного пробега молекул, то восстановление ускоряется лишь в том случае, если в восстанавливаемом материале имеются мелкие поры. Такое обеспечение ускоряющего действия давления впервые предложено С.Т. Ростовцевым и позднее экспериментально доказано К.К. Шкодиным.

Для железорудных материалов, большинство пор которых доступно газу-восстановителю, ускорение диффузии увеличивает концентрацию восстановителя и уменьшает концентрацию продукта восстановления на поверхности восстанавливаемого материала. В результате при повышении давления восстановление должно ускоряться в той мере, в какой увеличение градиента концентрации в слое восстановленных продуктов влияет на скорость восстановления.

Для железорудных материалов, в которых велика доля пор малого размера, с повышением давления при снижении длины свободного пробега молекул все большая поверхность становится доступной воздействию восстановителя, в результате чего влияние давления должно быть более заметным.

Как для кинетического, так и для диффузионного режимов с ростом давления его воздействие должно уменьшаться. Например, в диффузионной области при определенном давлении средняя длина свободного пробега станет меньше среднего размера самых мелких пор и дальнейшее его повышение должно перестать влиять на скорость восстановления.

Более сложно давление воздействует на восстановление твердым восстановителем. При повышении давления прежде всего сдвигается влево равновесие реакции $CO_2 + C = 2CO$. Давление увеличивает скорость протекания реакции, однако при этом значение текущей концентрации удаляется от равновесных значений. Скорость окисления углерода углекислым газом обычно связывают со значением реакционной способности восстановителя, т. е.

$$R = 0{,}5CO/(0{,}5CO + CO_2), \tag{2.108}$$

где CO и CO_2 – содержание в отходящих газах.

Скорость окисления углерода связана с реакционной способностью газа-восстановителя простой зависимостью:

$$v = (12/22{,}4)Rg, \qquad (2.109)$$

где g – расход CO_2 на реакцию газификации.

Ход процесса газификации твердого углерода рассмотрен в последнее время достаточно подробно. Сравнение различных коксов показало, что они существенно различаются по своей реакционной способности. Так, донецкий кокс реагирует с CO_2 в 1,4 раза интенсивнее, чем кузнецкий, и 1,8 раза интенсивнее, чем череповецкий. Авторы этих исследований объясняют это различной пористой структурой коксов. Удельная поверхность пор размером больше 50 нм для череповецкого, кузнецкого и донецкого коксов составляет соответственно 0,61, 0,72 и 0,88 м^2/г. Теоретический анализ влияния давления на скорость газификации углерода показал, что эта связь должна иметь экстремальный характер, а положение экстремума зависит от радиуса пор в куске восстановителя, расхода газа и температуры. Появление экстремума объясняется действием двух факторов. С одной стороны, с ростом давления и уменьшением длины свободного пробега молекул все большее количество пор становится доступным газу и наступает момент, когда дальнейшее повышение давления практически не влияет на скорость газификации углерода. С другой стороны, с ростом давления должна увеличиваться концентрация продуктов реакции в газе, что

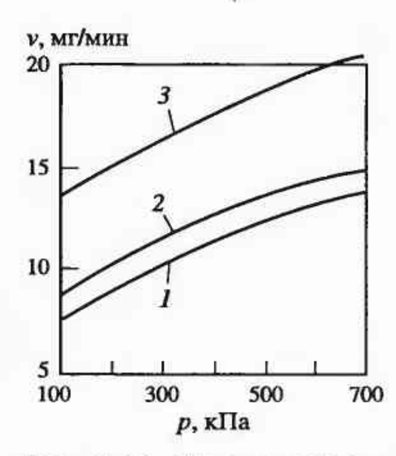
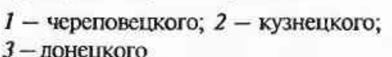


Рис. 2.11. Влияние давления на скорость взаимодействия CO_2 с углеродом (900 °С) кокса:


1 – череповецкого; *2* – кузнецкого; *3* – донецкого

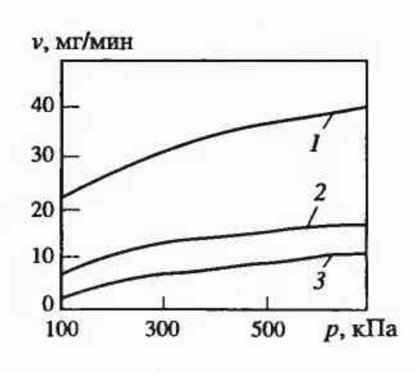


Рис. 2.12. Влияние давления на скорость взаимодействия CO_2 с кузнецким коксом при различных температурах, °С:

1 – 950; 2 – 900; *3* – 850

снижает разность текущей и равновесной концентрации CO_2 и, следовательно, снижает скорость процесса.

Опытные данные, приведенные на рис. 2.11 и 2.12, свидетельствуют о том, что с ростом давления процесс газификации ускоряется, однако каждое последующее повышение давления оказывает меньший эффект. Экстремума в указанных опытах (до давления 600 кПа) не обнаружено, что и было предсказано расчетом. Зависимость скорости газификации углерода от давления для указанных материалов хорошо описывается формулой (2.107) при $n \sim 0{,}3$.

Влияние давления на процесс восстановления при обжиге рудоугольных окатышей исследовано Д.И. Першеевым. При обжиге рудоугольных окатышей с ростом давления процесс восстановления существенно ускорялся и снижался расход восстановителя. Ускорение процессов связано с влиянием давления на оба звена прямого восстановления: восстановление оксидов железа оксидом углерода и газификацию углерода углекислотой. Зависимость степени металлизации от давления также описывается уравнением (2.107). Подтверждено ранее предсказанное явление о падении эффекта с повышением давления.

2.1.6.3. Влияние расхода газа-восстановителя

По данным многочисленных исследований, повышение до определенного предела расхода газа-восстановителя значительно ускоряет процесс восстановления. При небольших расходах газа скорость процесса пропорциональна массовой скорости газа-восстановителя. При дальнейшем повышении его расхода процесс восстановления ускоряется в меньшей степени, и после достижения критического значения он практически не влияет на скорость восстановления (рис. 2.13).

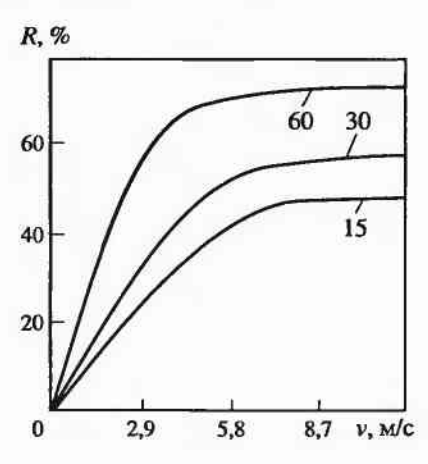


Рис. 2.13. Влияние скорости газа-восстановителя на степень восстановления магнетита водородом при 700 °С (цифры у кривых – время, мин)

Ранее полагали, что увеличение скорости газа-восстановителя интенсифицирует восстановление только в том случае, когда скорость восстановления контролируется внешней диффузией. Однако показано, что последнее не соответствует действительности. К.К. Шкодин объясняет это явление следующим образом.

При малых расходах газа концентрация восстановителя быстро падает, а концентрация продуктов восстановления быстро растет, что определяет высокую степень использования химической энергии газа-восстановителя. С ростом расхода восстановительной смеси увеличивается и отношение газа-восстановителя к количеству окисленного железа, концентрация восстановителя падает, а концентрация продукта восстановления растет в меньшей степени, чем при малых расходах газа. Наконец, при очень больших расходах газа концентрация продукта восстановления остается практически неизменной и малой, а разность между текущим и равновесным содержанием восстановителя – максимальной, после чего дальнейшее увеличение расхода газа на скорость процесса восстановления не влияет. В связи с этим увеличение количества газовой смеси действует на скорость восстановления тем эффективнее, чем выше в смеси содержание окислителей. Целесообразно в этом случае говорить о совместном влиянии расхода газа и концентрации восстановителей.

В общем случае скорость процесса восстановления зависит от величины эффективной реакционной поверхности твердого материала и концентрации реагирующего газа, избыточной по отношению к равновесному значению, т. е.

$$v = gS_{эф}k(CO - CO^{р}) = gS_{эф}k(CO_2^{р} - CO_2), \qquad (2.110)$$

где v – скорость восстановления, $см^3 CO_2/с$; g – масса твердого вещества, г; k – константа скорости процесса, см/с; $S_{эф}$ (или S) – сумма наружной и доступной внутренней поверхностей, принимающих участие в процессе, $см^2/г$; CO, CO_2 и $CO^{р}$, $CO_2^{р}$ – текущие и равновесные содержания компонентов в газовой смеси, доли ед.

По мере восстановления изменяются поверхность материала и ее свойства (так как меняется вид оксида), т. е. меняется произведение $S{\cdot}k$, по той же причине непостоянна и равновесная концентрация газов. Уравнение (2.110) может быть использовано для оценки влияния состава газа на скорость процесса при любой, но постоянной степени восстановления. Рост концентрации CO_2 в смеси с CO при любых расходах газовой смеси с соответствии с уравнением приводит к линейному уменьшению скорости восстановления.

На рис. 2.14 приведены результаты восстановления пробы из кусков агломерата крупностью 3–5 мм с массой 50 г при 850 °С и степе-

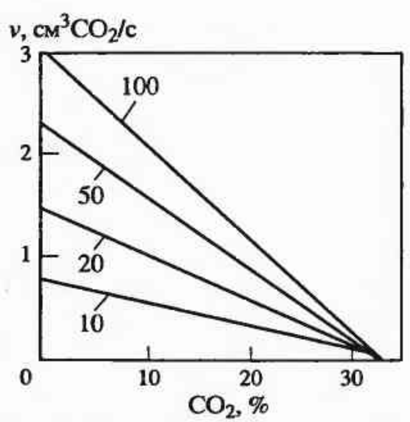


Рис. 2.14. Зависимость скорости восстановления агломерата от концентрации CO_2 в смеси с CO (цифры у кривых – расход газа, л/ч)

нью восстановления 20% смесью $CO + CO_2$. Характер кривых подтверждает, что между скоростью восстановления и содержанием в смеси газов существует линейная зависимость. Кривые сходятся в одной точке, соответствующей содержанию CO_2 в смеси, равному 33%, что отвечает равновесному значению для FeO при 850 °C. Общность выявленной закономерности подтверждена опытами по газификации углерода кокса смесью CO и CO_2.

Таким образом, эксперимент показал, что как при восстановлении железа, так и при окислении углерода первоначальные добавки продуктов реакции не оказывают более сильного замедляющего воздействия, чем последующие.

В опытах, проведенных ранее, выявили значительное тормозящее влияние первых добавок окислителя к газу-восстановителю. К.К. Шкодин считает, что это может происходить в условиях вакуума или при очень низких температурах, когда роль адсорбции весьма велика. В этих условиях, как показали Г.И. Чуфаров с коллегами, адсорбционная способность CO_2 и H_2O выше, чем CO и H_2, в результате чего первые захватывают активные центры поверхности, скорость восстановления резко снижается.

Для реальных условий восстановления в промышленных агрегатах (температура, как правило, выше 800 °C) нет необходимости усложнять кинетические уравнения учетом адсорбционных особенностей отдельных газов, достаточно ограничиться описанием тормозящего действия роста концентрации продуктов восстановления, обусловленного термодинамическими причинами. Эта вполне обоснованная точка зрения, однако, не объясняет результатов опытов Стальхане и Мальмберга, обнаруживших сильное тормозящее действие малых добавок CO_2 к CO при восстановлении магнетита при 950 °C.

Из уравнения (2.110) можно получить следующее:

$$dv = g'Sk(CO_2^p - CO_2)dh, \tag{2.111}$$

где dh – высота элементарного слоя, см; g' – количество восстанавливаемого материала на единицу высоты, г/см. Кроме того, по балансу углекислого газа

$$v = q(CO_2 - CO_2^{исх}), \tag{2.112}$$

где $CO_2^{исх}$ – концентрация CO_2 в исходном газе, доля ед.; q – расход газа, см^3/с.

Для элементарного слоя восстанавливаемых материалов высотой dh справедливо выражение

$$dv = q \cdot dCO_2. \tag{2.113}$$

Приравняв уравнения (2.111) и (2.113), решим это выражение следующим образом:

$$\frac{dCO_2}{CO_2^p - CO_2} = \frac{g'Sk}{q}dh; \quad \frac{d(CO_2 - CO_2^p)}{CO_2 - CO_2^p} = \frac{g'Sk}{q}dh;$$

$$d\ln(CO_2 - CO_2^p) = -\frac{g'Sk}{q}dh; \quad \int\limits_{CO_2^{исх}}^{CO_2^p} d\ln(CO_2 - CO_2^p) = \int\limits_0^h \left[-\frac{g'Sk}{q}\right]dh;$$

$$\ln(CO_2 - CO_2^p) - \ln(CO_2^{исх} - CO_2^p) = -\frac{g'Sk}{q}h;$$

$$\ln\frac{CO_2 - CO_2^p}{CO_2^{исх} - CO_2^p} = -\frac{g'Sk}{q}h;$$

$$\frac{CO_2 - CO_2^p}{CO_2^{исх} - CO_2^p} = \exp\left[-\frac{g'Sk}{q}h\right];$$

$$CO_2 = CO_2^p + (CO_2^{исх} - CO_2^p)\exp\left(-\frac{g'Sk}{q}h\right). \tag{2.114}$$

Тогда скорость процесса восстановления при постоянной степени восстановления

$$v = (CO_2 - CO_2^{исх})q = (CO_2^p - CO_2^{исх})q \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{g'Skh}{q}\right)\right]. \tag{2.115}$$

Уравнение (2.115) подтверждает, что максимальное влияние расхода смеси проявляется при малых значениях отношения ее к количеству восстанавливаемой пробы, когда степень использования газа велика. По мере удаления от равновесия с повышением расхода смеси газов влияние ее постепенно уменьшается.

2.1.6.4. *Влияние состава газа-восстановителя*

Состав газа-восстановителя влияет и без изменения расхода или скорости. Эта зависимость описана во многих работах. Ниже приведены данные М.М. Лейбовича по сравнительному влиянию CO и H_2 в смеси с добавками инертного газа (800 °C) (числитель – газ-восстановитель CO; знаменатель – H_2; τ – время, необходимое для достижения степени восстановления 90%):

Доля азота, %	80	60	40	20
τ, мин	90/65	65/22	45/15	37/5.

Увеличение содержания в смеси нейтрального газа заметно снижает скорость восстановления как за счет снижения концентрации газа-восстановителя, так и за счет диффузионных затруднений при подводе восстановителя к поверхности восстанавливаемого материала.

Большое число исследований посвящено сравнению результатов восстановления водородом и оксидом углерода. Водород по отношению к оксидам железа является более энергичным восстановителем, чем CO, как при низких, так и при высоких температурах. Это очень важно, так как в печи вдуваются газообразные и жидкие углероды, что приводит к значительному росту доли водорода в газе доменной печи.

Изменение состава газа-восстановителя, как и других условий, неодинаково влияет на скорость восстановления материалов с различной структурой. Увеличение интенсивности диффузионного обмена в объеме пор при повышении содержания водорода в восстановительной смеси должно в большей мере ускорять восстановление тех материалов, в которых большее число пор, недоступных воздействию оксида углерода (в условиях опытов К.К. Шкодина это поры радиусом < 15–25 нм). Для проверки специально исследовали агломераты *А*, в которых нет пор радиусом < 25 нм, и *Б*, в которых имеются более мелкие поры, обладающие большой поверхностью. В агломератах обоих типов основная доля поверхности образовывалась из пор радиусом менее 100 нм.

Результаты исследований, представленные в табл. 2.7, подтверждают принципиально разное влияние водорода на агломераты с различной физической структурой. При восстановлении агломерата *Б* действие добавок водорода во много раз больше, чем при восстановлении агломерата *А*. Например, скорость восстановления агломерата *Б* смесью с 49,5% H_2 в 2,4 раза больше, чем чистым оксидом углерода, в то время как для агломерата *А* эта величина равна 1,08. Ускоряющее влияние водорода для агломерата *А* примерно пропорционально его концентрации, для агломерата *Б* первые порции водорода влияют значи-

Таблица 2.7

Влияние водорода на восстановление различных агломератов

Скорость восстанов-ления, мгO_2/мин	**Концентрация водорода в смеси с оксидом углерода, %**							
	0	**0,2**	**0,7**	**2,7**	**6,0**	**9,0**	**29,2**	**49,5**
Водородом	–	0,2/0,4	0,8/1,3	3,5/4,8	8,8/10,5	14,0/15,7	45,8/49,0	82,8/79,7
Оксидом углерода	62,5/134,0	67,0/133,0	75,5/132,0	90,5/130,0	101,0/125,0	104,0/120,0	88,4/92,0	65,9/65,5
Общая	62,5/134,0	67,2/133,4	76,3/133,3	94,0/134,8	109,8/135,5	118,0/135,7	134,2/141,0	148,7/145,2

Примечание. Числитель – агломерат Б, знаменатель – агрегат А.

тельно более эффективно, чем последующие. Например, смесь с 0,7% H_2 восстанавливает агломерат *Б* в 1,2 раза быстрее, чем чистый оксид углерода, т. е. в присутствии водорода ускоряется восстановление с CO.

При кнудсеновском течении компоненты газовой смеси диффундируют независимо друг от друга со скоростями, обратно пропорциональными квадратному корню из величин молярных масс, поэтому при прочих равных условиях в смеси двух газов (CO и CO_2 или H_2 и H_2O) молекулы восстановителя диффундируют в поры скорее, чем газообразные продукты реакции в обратном направлении. В результате этого абсолютное давление в порах растет до тех пор, пока градиент парциального давления CO станет в $\sqrt{M_{CO_2}/M_{CO}} = 1{,}25$ раза меньше градиента CO_2, а градиент водорода в $\sqrt{M_{H_2O}/M_{H_2}} = 3$ раза меньше градиента H_2O. При этом установится равенство обоих потоков (восстановительного газа и продуктов восстановления), а скорость диффузии в порах будет определяться наиболее медленным звеном – диффузией газообразных продуктов восстановления. В связи с этим при восстановлении смесями различных составов водорода и оксида углерода молекулы H_2 и H_2O двигаются в порах быстрее, чем молекулы CO и CO_2 в

$$\sqrt{M_{CO_2} / M_{H_2O}} = 1{,}56 \text{ раза.}$$

В результате ускорения диффузии в порах при увеличении содержания водорода в смеси с CO концентрация восстановителя на поверхности пор увеличивается. Концентрация же восстановителя на межфазной поверхности определяется условиями равновесия, поэтому практически не зависит от состава восстановительного газа.

Таким образом, для агломерата *А*, у которого поверхность всех пор доступна воздействию оксида углерода, при повышении концентрации водорода в исходной смеси процесс восстановления будет проходить на той же поверхности, но с большей скоростью, из-за роста градиента концентрации в слое продуктов восстановления. Для агломерата *Б* рост концентрации водорода приводит не только к ускорению диффузии через слой твердых продуктов восстановления, но и к увеличению поверхности пор, доступных воздействию газа-восстановителя. Чем больше доля этих мелких пор, тем больше возрастает скорость восстановления от добавки водорода. Образующийся при восстановлении водяной пар реагирует в крупных порах с CO по реакции $H_2O + CO = H_2 + CO_2$ и вновь переходит в водород. Многократное участие молекул водорода в процессе восстановления приводит к увеличению степени восстановления.

2.1.6.5. *Влияние структуры и свойств оксидов железа и железосодержащих соединений разного типа на скорость восстановления*

Ранее уже отмечалось, что нестехиометричность вюстита существенно влияет на его восстановимость: чем больше число вакансий в вюстите, тем полнее и скорее идет процесс восстановления, что также подтверждается при получении нестехиометрического вюстита (см. рис. 2.8).

На скорость восстановления влияет образование твердых растворов на основе оксидов железа. З.И. Некрасов и В.Ф. Мороз показали, что добавки 1–10% CaO к вюститу увеличивают его восстановимость, причем разница влияний в указанном диапазоне невелика. Конечным продуктом восстановления являются CaO и металлическое железо, выделяющееся в виде пористой губки. Таким же образом повышают восстановимость вюстита и добавки MnO. Восстановимость магнезиовюстита в зависимости от количества MgO [до 60% (по массе)] изменяется по кривой с максимумом, соответствующим содержанию 10–15% магнезии. Объяснений такому виду связи пока не найдено.

Образование ферритов кальция сказывается не только на термодинамике, но и на кинетике восстановления. Наиболее низкой скоростью восстановления обладает $Ca_2Fe_2O_5$. Однокальциевый и полукальциевый ферриты имеют близкие характеристики. Однако различие, резко проявляющееся при 700 °C, с ростом температуры сглаживается и при 900 °C становится малым. Эти данные подтверждаются результатами исследования восстановимости магнетита с добавками оксида кальция (рис. 2.15). Характер влияния добавок MgO к

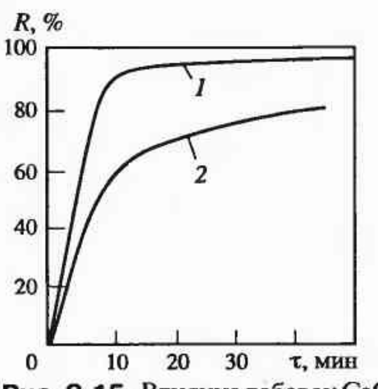


Рис. 2.15. Влияние добавок CaO к магнетиту на его восстановимость:

1 – Fe_3O_4; *2* – $Ca_xFe_{3-x}O_4$ ($x = 0{,}05–0{,}25$)

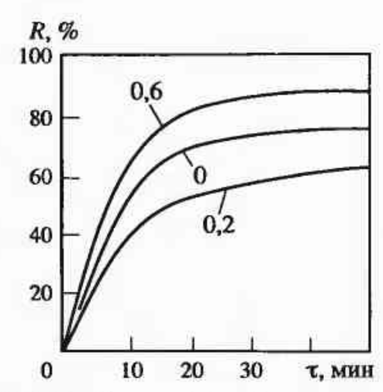


Рис. 2.16. Влияние состава магнезиоферрита $Mg_xFe_{3-x}O_4$ на его восстановимость (цифры у кривых – значение *x*)

магнетиту на его восстановимость сложный. Первые добавки магнезии снижают восстановимость, а последующие – несколько ее повышают, что пока также не находит объяснения (рис. 2.16).

2.1.7. Особенности процесса при восстановлении оксидов в слое частиц

При переходе от восстановления единичного зерна к восстановлению слоя частиц меняются условия процесса. Несмотря на то что возможны различные варианты контакта восстановителя с элементами слоя, чаще всего восстановление ведут путем фильтрации газа, подаваемого снизу или сверху через слой. При этом в зависимости от соотношения скорости газового потока и скорости восстановления возможны три режима. При низких скоростях газа процесс реагирования будет проходить в зоне входа струи газа в невосстановленную часть слоя железорудного материала, а концентрация восстановителя будет меняться от начальной до равновесной при данной температуре. Во всяком случае, когда количество восстановителя велико по сравнению с тем количеством, которое может вступить в реакцию, восстановление протекает во всем объеме слоя, а состав газа на выходе близок составу на входе.

В третьем случае количество входящего газа в невосстановленную часть слоя превышает количество газа, вступающего в реакцию в одном подслое. В связи с этим восстановление будет протекать в некоторой части слоя, которую называют зоной реагирования. В этой зоне концентрация газа-восстановителя меняется от начальной на входе до

равновесной на выходе. Размеры зоны реагирования определяются соотношением количества вдуваемого газа, скоростью восстановления в элементарных объемах, величиной поверхности частиц и т. д.

По данным исследований Д.И. Рыжонкова, в случае, когда высота слоя больше высоты зоны реагирования при наличии в слое высших оксидов железа, характер восстановления можно представить следующим образом. Суммарное количество кислорода складывается из отнимаемого кислорода от вюстита и высших оксидов. Присутствие высших оксидов железа приводит к появлению некоторых особенностей; наряду с зоной реагирования вюстита появляется зона реагирования высших оксидов железа. Общая продолжительность процесса восстановления определяется временем восстановления вюстита. Однако наличие высших оксидов существенно влияет на состав отходящего газа. Так, при восстановлении смесью CO и H_2 в отличие от восстановления вюстита, где уже в первые минуты после начала опыта устанавливается постоянное соотношение CO и H_2 в отходящем газе, при восстановлении гематита подобное соотношение между H_2 и CO достигается лишь к моменту, когда весь слой восстановится до вюстита. С увеличением высоты столба материалов увеличивается время достижения различной степени участия водорода в процессе восстановления. Анализ состава газов по высоте слоя оксидных материалов показал, что в пределах зоны реагирования изменение состава газа происходит не только в результате восстановления, но и за счет реакции водяного газа: $H_2 + CO_2 = H_2O + CO$.

При высоких содержаниях водорода в исходной смеси реакция водяного газа служит как бы поставщиком оксида углерода, при низких содержаниях водорода – поставщиком последнего.

Многие руды имеют сравнительно высокую пористость, поэтому парциальное давление восстановителя меняется в пределах частицы, а реакционная поверхность определяется доступностью зерен газу-восстановителю. В этих условиях, по исследованиям Д.И. Рыжонкова, измельчение частиц железорудного материала в определенных пределах не будет сказываться на протяженности зоны реагирования. Исследование влияния температуры на кинетику восстановления в слое частиц показало, что необходимо учитывать воздействие температуры на термодинамические и кинетические параметры процесса восстановления. Равновесные характеристики для водорода и оксида углерода при восстановлении вюстита изменяются в противоположных направлениях (см. рис. 2.4), а константы скорости растут в обоих случаях. Учет тенденций увеличения (для H_2) и уменьшения (для CO) степени использования восстановительной способности с ростом температуры будет определять суммарное количество кислорода, отнимаемого от оксида, с изменением температуры.

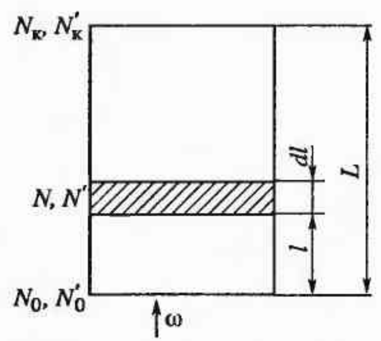


Рис. 2.17. Схема восстановления в слое (N_0 и $N_к$ – концентрация восстановителя на входе и на выходе; N'_0 и $N'_к$ – концентрация продукта восстановления на входе и на выходе)

При восстановлении в слое смеси различных оксидов Д.И. Рыжонковым и другими исследователями показано, что, с точки зрения скорости восстановления и улучшения степени использования восстановителя, целесообразно получать столб шихты не из равномерно смешанной шихты, а из отдельных слоев в соответствии с их восстановимостью (от наиболее трудновосстановимого на входе газа – к легковосстановимому на выходе).

Кинетические закономерности слоевого восстановления обобщены Н.Л. Гольдштейном. В качестве модели предложен цилиндр (рис. 2.17), заполненный слоем кусков оксидов. Снизу поступает газ-восстановитель. Между ним и оксидами протекает обратимая реакция одноступенчатого восстановления первого порядка по концентрации восстановителя. Реакция в каждом элементарном слое протекает с постоянной скоростью.

Тогда

$$da/d\tau = k(N'_р - N') = k(N - N_р) = k\Delta N, \quad (2.116)$$

где da – количество продуктов восстановления (CO_2 или H_2O), образующихся в единице объема слоя за время $d\tau$ пребывания газа в элементарном слое dl; k – отнесенная к единице объема слоя наблюдаемая константа скорости; $N_р$ и N' – равновесная и фактическая концентрации окислителя; $N_р$ и N – то же, для восстановителя.

Величина da связана с приращением концентрации dN' за время $d\tau$ соотношением

$$da = v_Г dN', \quad (2.117)$$

где $v_Г$ – количество газа, отнесенное к единице объема слоя.

Поскольку обсуждаемые реакции идут без изменения объема, время τ и путь l пропорциональны друг другу (т. е. при постоянной температуре по высоте цилиндрического реактора):

$$d\tau/\tau_L = dl/L = dx, \quad (2.118)$$

где τ_L – время пребывания газа в реакторе высотой L; x – безразмерная координата по пути движения газа (время или расстояние);

$$d\tau = \tau_L\, dx;\ da/d\tau = v' dN'/\tau_L dx. \quad (2.119)$$

Соотношение $v'/\tau_L = \omega$ представляет объемную скорость газового потока. С учетом этих преобразований уравнение (2.116) приобретает вид

$$dN'/dx = (k/\omega)(N'_р - N') = (k/\omega)(N - N_р) = (k/\omega)\Delta N. \quad (2.120)$$

Величины k и ω для реакции первого порядка имеют одинаковую размерность (время$^{-1}$), поэтому для такого случая

$$k/\omega = u \quad (2.121)$$

представляет собой безразмерный критерий слоевого восстановления, величина которого характеризует тип процесса.

При малых значениях u (например, при использовании трудновосстановимых оксидов, при низких температурах или высокой объемной скорости газа) процесс приближается к условно называемому кинетическому типу, означающему, что восстановление одновременно протекает во всем объеме слоя материалов при очень малом накоплении в газе продуктов реакции.

При большой величине и (например, при малом относительном расходе газа) процесс приближается к потоколимитируемому типу: в значительной части слоя состав газа близок к равновесному и в пределе ($u \to \infty$) восстановление локализуется в плоскости сечения слоя, которая постоянно перемещается снизу вверх.

В шахтных печах средняя температура материалов и газов в верхних и нижних частях слоя падает по ходу движения газа относительно быстро, в промежуточной части – слабо. В связи с этим рассмотрим характер изменения N' при постоянной и переменной температуре по высоте слоя. В последнем случае следует учитывать знак теплового эффекта реакции восстановления.

1. Температура и, как следствие, равновесная концентрация по высоте слоя постоянны. При таком условии интегрирование выражения (2.120) дает

$$N' = N_р[1 - \exp(-ux)]. \quad (2.122)$$

Таким образом, величина фактической концентрации N' асимптотически приближается к значению равновесной (рис. 2.18). Положение кривой для N' и ее конечное значение зависят от величины критерия u. При малом его значении газовая смесь не достигает равновесия по всей высоте слоя и на выходе $N' < N_р$. В результате восстановление

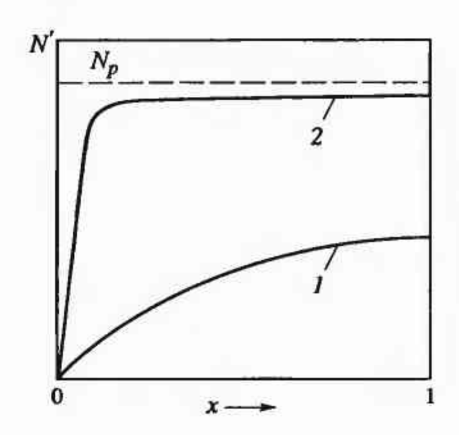


Рис. 2.18. Изменение концентрации окислителя по высоте слоя в изотермических условиях при малом (*1*) и большом (*2*) значениях *u*

возможно по всей высоте реактора. При большой величине критерия и состав газа быстро достигает равновесного значения, поэтому восстановление протекает в ограниченном объеме, в котором быстро накапливаются продукты восстановления.

2. Температура в слое переменна, характер реакции экзотермический. Рассмотрим восстановление вюстита оксидом углерода. Равновесная концентрация N'_p возрастает с понижением температуры. Если принять, что N_p связана с *x* линейно,

$$N'_p = a + \varphi x, \qquad (2.123)$$

где φ — коэффициент пропорциональности, и проинтегрировать выражение (2.120) с учетом (2.123) для начальных условий $x = 0$ и $N'_p = a$, получим

$$N' = \left(a - \frac{\varphi}{u}\right)\exp(-ux) + \varphi x + a + \frac{\varphi}{u}. \qquad (2.124)$$

Кривые N' (рис. 2.19) имеют асимптоты, соответствующие уравнению

$$N_{ac} = \varphi x + a - (\varphi/u), \qquad (2.125)$$

параллельные равновесной кривой *3*, и их положение определяется величиной критерия *u*. С его ростом асимптоты приближаются к равновесной линии, но всегда располагаются ниже последней. В начале происходит интенсивное накопление CO_2 в газовом потоке по кривой, вид которой зависит от величины *u*. На некотором расстоянии *x* кривая фактически сливается с соответствующей асимптотой, и дальнейшее накопление CO_2 идет линейно, т. е.

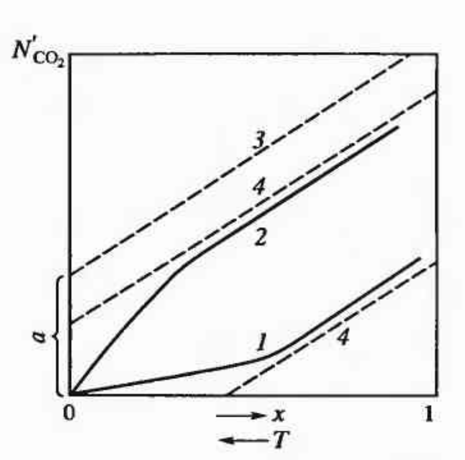


Рис. 2.19. Изменение концентрации CO_2 для неизотермических условий и экзотермического процесса:

1 – при малой величине *u*; *2* – при большой величине *u*; *3* – равновесие; *4* – асимптоты

$$\Delta CO_2 = N'_p - N' \sim (\varphi/u). \tag{2.126}$$

Смещение процесса в сторону потоколимитируемого режима (увеличение *u*) ведет к уменьшению ΔCO_2, и наоборот. Но всегда фактическая концентрация CO_2 ниже равновесной ($\Delta CO_2 > 0$), и газ на всем пути его движения сохраняет определенную восстановительную способностью. Таким образом, в неизотермических условиях восстановление FeO восходящим потоком CO может идти по всей высоте слоя.

3. Неизотермические условия для эндотермической реакции (например, восстановление FeO водородом). С понижением температуры равновесная концентрация H_2O N'_p падает. Также предполагаем линейный закон изменения N'_p:

$$N'_p = a - \varphi x. \tag{2.127}$$

После интегрирования выражения (2.120) с учетом (2.127)

$$N' = -\left(a + \frac{\varphi}{u}\right)\exp(-ux) - \varphi x + a + \frac{\varphi}{u}. \tag{2.128}$$

Кривые *1* и *2* (рис. 2.20) имеют экстремальный характер. Уравнение асимптот

$$N_{ac} = -\varphi x + a + (\varphi/u). \tag{2.129}$$

Асимптоты параллельны равновесной линии, но расположены выше последней. Кривые *1* и *2* пересекают равновесную линию в точках с координатами $x \sim a/(au + \varphi)$. В связи с этим восстановление вюстита водородом в отличие от оксида углерода возможно лишь в определенном объеме слоя, где фактическое содержание H_2O ниже равновесного. Величина этого участка также зависит от типа процесса и с ростом *u* умень-

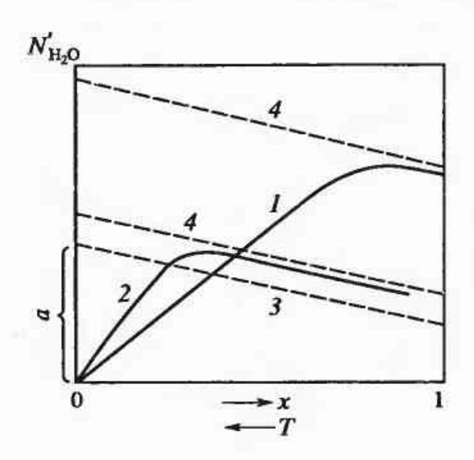


Рис. 2.20. Изменение концентрации H_2O для неизотермических условий и эндотермического процесса (обозначения см. на рис. 2.19)

шается. Таким образом, восстановление FeO оксидом углерода возможно по всей высоте шахтной печи, а водородом – лишь в нижней ее части.

Формула (2.120) показывает, какие факторы влияют на скорость слоевого процесса. Чем дальше состав газа-восстановителя от равновесного, тем выше скорость процесса, поэтому при проведении процесса восстановления шихты газом следует иметь в нем минимальное количество CO_2 и H_20. Чем меньше критерий и (выше объемная скорость газа), тем меньше доля окислителя, образующегося в ходе восстановления. Однако чрезмерно высокое количество газа-восстановителя снижает экономическую эффективность процесса.

По кинетическим характеристикам водород превосходит оксид углерода, и наблюдаемая константа скорости при использовании водорода выше, что подтверждают многочисленные лабораторные исследования. Однако при значениях ω, характерных для промышленных шахтных печей, по данным Н.Л. Гольдштейна с сотрудниками, из-за более быстрого приближения фактического содержания водяного газа к равновесному эти кинетические преимущества проявляются слабо. Существует мнение, что наилучшие результаты восстановления в шахтных печах могут быть достигнуты при наличии в газе-восстановителе H_2 и CO. При этом в области высоких температур восстановление ведется преимущественно водородом, а в средних и верхних зонах – оксидом углерода.

2.1.8. Показатели развития процессов восстановления

2.1.8.1. Степень восстановления и восстановимость материалов

Степенью восстановления железорудного материала называют отношение количества отнятого к данному моменту времени ки-

слорода к начальному количеству всего кислорода оксидов железа. Необходимо отметить, что этот показатель является аналогом величины степени превращения вещества, определяемой при твердофазной реакции. Это еще раз свидетельствует о близости этих процессов, а, как уже указано выше, после достижения определенной степени восстановления (40–50%) процесс идет преимущественно по твердофазному механизму, т. е. скорость восстановления определяется скоростью перемещения вещества в твердой фазе.

Восстановимость железорудного материала численно равна степени восстановления, достигаемой за определенный промежуток времени процесса. Она характеризует способность железорудного материала с большей или меньшей скоростью отдавать кислород, связанный с железом, газообразному восстановителю. Чем выше восстановимость материала, тем меньше при прочих равных условиях время пребывания железорудного материала в восстановительном агрегате. Таким образом, восстановимость – важное свойство железорудного материала.

2.1.8.2. Степень использования восстановительной способности газа

Степень использования восстановительной способности газа-восстановителя (оксида углерода и водорода) определяют по следующим формулам:

$$\eta_{CO} = CO_2/(CO + CO_2); \eta_{H_2} = H_2O/(H_2 + H_2O). \qquad (2.130)$$

Учитывая, что в восстановительном агрегате происходит изменение содержаний CO, CO_2, H_2, H_2O из-за реакции водяного газа, иногда определяют суммарную степень использования восстановительной способности смеси газов:

$$\eta_{\Sigma} = (CO_2 + H_2O)/(CO + CO_2 + H_2 + H_2O), \qquad (2.131)$$

где CO, CO_2, H_2 и H_2O – содержания соответствующих компонентов в отходящем из восстановительного агрегата газе.

Проведение анализа отходящего газа на CO, CO_2 и H_2, не представляет трудностей, но до настоящего времени нет надежного экспресс-метода определения содержания в газе водяных паров, что затрудняет текущий контроль использования восстановительной способности газа. В МИСиС А.Н. Похвисневым с сотрудниками разработан метод определения степени использования восстановительной способности водорода в доменных печах без анализа отходящего газа на водяной пар. Этот подход с некоторыми изменениями можно использовать для расчета восстановления в шахтных печах.

Обозначив H_2, CO, CO_2 – содержание компонентов в сухом отходящем газе, %; H'_2, H_2O, CO', CO'_2 – содержание компонентов во влажном отходящем газе, %; $H_2^{конв}$, $CO_2^{конв}$, $CO^{конв}$ – содержание компонентов в сухом газе, вводимом в шахтную печь; g – отношение прихода водорода в печь к приходу углеродсодержащих соединений, вводимых в печь, получим: $g = H_2(1 - 0{,}01H_2O)$; $CO' = CO(1 - 0{,}01H_2O)$; $CO'_2 = CO_2(1 - 0{,}01H_2O)$.

В отходящем газе отношение количества водородсодержащих соединений к количеству углеродсодержащих следующее:

$$g = \frac{H_2(1-0{,}01H_2O)+H_2O}{CO(1-0{,}01H_2O)+CO_2(1-0{,}01H_2O)+C_{ок}}, \quad (2.132)$$

где $C_{ок}$ – доля углерода печного газа, перешедшего в металлизованные окатыши.

Такая запись позволяет не учитывать разницу количеств вводимого и отходящего газов. Преобразуем выражение (2.132):

$$\frac{H_2+[H_2O/(1-0{,}01H_2O)]}{CO+CO_2+[C_{ок}/(1-0{,}01H_2O)]} = g;$$

$$\frac{H_2O}{1-0{,}01H_2O} = g(CO+CO_2+A)-H_2, \quad (2.133)$$

где $A = C_{ок}/(1 - 0{,}01H_2O)$.

Далее степень использования водорода можно представить так:

$$\eta_{H_2} = \frac{H_2O}{H_2+H_2O} = \frac{H_2O}{H_2(1-0{,}01H_2O)+H_2O} = \frac{1}{[H_2(1-0{,}01H_2O)/H_2O]+1}. \quad (2.134)$$

Подставляя в формулу (2.134) выражение (2.133), получим

$$\eta_{H_2} = \frac{g(CO+CO_2+A)-H_2}{g(CO+CO_2+A)}. \quad (2.135)$$

Учитывая, что $g = H_2^{конв}/(CO^{конв} + CO_2^{конв})$, получили окончательное значение степени использования восстановительной способности водорода в шахтной печи:

$$\eta_{H_2} = \frac{[H_2^{конв}/(CO^{конв}+CO_2^{конв}+CO_2^{конв})](CO+CO_2+A)-H_2}{[H_2^{конв}/(CO^{конв}+CO_2^{конв})](CO+CO_2+A)} =$$

$$= 1-\frac{H_2(CO^{конв}+CO_2^{конв})}{H_2^{конв}(CO+CO_2+A)}. \quad (2.136)$$

Нетрудно определить, что величина

$$A = \frac{M_{ок}[C](22,4/12)}{V_г(1-0,01H_2O)}, \tag{2.137}$$

где $M_{ок}$ – производительность шахтной печи по металлизованным окатышам, кг/ч; [C] – содержание углерода в металлизованных окатышах, доли ед.; $V_г$ – количество вводимого в печь газа, м^3/ч.

В этой формуле допущена небольшая погрешность, связанная с тем, что содержание водяных паров относится к отходящему, а не вводимому газу, но поскольку величина A невелика, эта погрешность почти не отражается на точности расчетов.

2.1.8.3. Прямое и непрямое восстановление

При проведении восстановительной обработки в трубчатых печах, на конвейерных машинах, а также в ходе некоторых других высокотемпературных процессов в качестве восстановителя используют различные виды твердого углерода. Образующийся при восстановлении оксидов железа твердым углеродом оксид углерода также участвует в восстановлении. В связи с этим по аналогии с доменным процессом имеет смысл говорить о прямом и непрямом восстановлении оксидов. Однако в отличие от доменных печей определить развитие этих двух процессов по анализу отходящего газа затруднительно из-за переменного количества газа в агрегате и изменений в его составе, не связанных с процессом восстановления. Поэтому степень развития прямого и непрямого восстановления при переработке рудоугольных окатышей или восстановлении железорудных материалов в смеси с твердым топливом целесообразно определять в лабораторных условиях при восстановлении рудоугольной смеси в токе нейтрального газа. Тогда степень непрямого восстановления

$$R_i = 0,5CO_2/(CO_2 + 0,5CO). \tag{2.138}$$

Исследования показывают, что максимальное значение степени непрямого восстановления достигает 20–25%.

2.1.9. Особенности восстановления оксидов железа твердым углеродом в промышленных агрегатах

Скорость прямого восстановления зависит от природы оксида, природы и свойств восстановителя и других факторов. Следует отметить, что обе стадии реакции прямого восстановления (косвен-

ное восстановление и реакция газификации углерода) взаимосвязаны и взаимозависимы, так как развитие или замедление одной из стадий будет ускорять или замедлять другую реакцию, следовательно, саму себя.

Особенностью развития реакции является то, что при взаимодействии CO и CO_2 с твердыми фазами на каждую молекулу CO_2, образующуюся по реакции непрямого восстановления, образуются две молекулы CO по реакции газификации. Такое развитие реакции должно было бы привести к очень быстрому изчезновению твердых тел (оксидов железа и твердого углерода), если бы каждая из образующихся молекул CO и CO_2 вступала в реакцию. В действительности же этого нет. При создании хорошего контакта оксидов с углеродом (например, совместное перемешивание частиц вюстита размером 1 мкм с сажей) наблюдается лавинообразное нарастание скорости восстановления.

Таким образом, при использовании твердого углерода эффективность процесса, как и при любой твердофазной реакции, зависит, прежде всего, от создания максимального контакта между восстановителем и восстанавливаемым оксидом. Однако и при этом условии на процесс восстановления влияют другие факторы.

2.1.9.1. Влияние свойств твердого восстановителя

На процесс металлизации прежде всего влияют реакционная способность восстановителя и содержание в нем летучих. Реакционная способность характеризует активность восстановителя по отношению к углекислому газу и чаще всего оценивается показателем

$$R = 0{,}5CO/(CO_2 + 0{,}5CO), \qquad (2.139)$$

являющимся следствием реакции газификации углерода. Следует учитывать, что R значительно зависит от температуры. Иногда реакционную способность оценивают количеством газифицированного углерода в единицу времени.

Реакционная способность восстановителя также значительно зависит от величины поверхности частиц восстановителя. Поэтому измельчение восстановителя, положительно влияющее на скорость восстановления оксидов в результате резкого возрастания площади контакта восстановителя с твердым оксидом, оказывает дополнительное позитивное воздействие на процесс, так как одновременно увеличивается реакционная способность восстановителя.

Высказываемое ранее мнение о том, что при тонком измельчении восстановителей и при высокой температуре восстановления (выше 1000 °С) различие в реакционной способности восстановителей не

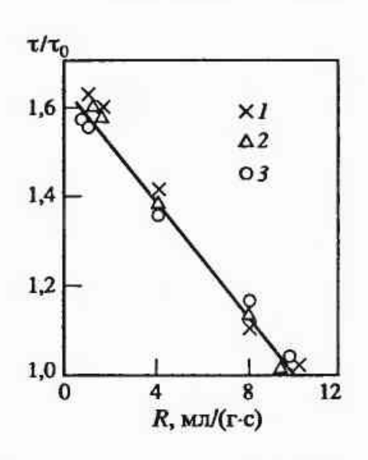


Рис. 2.21. Влияние реакционной способности восстановителей на относительное время восстановления окатышей при степени восстановления, %:
1 – 50; *2* – 75; *3* – 90

влияет на скорость металлизации, видимо, следует считать необязательным. Известны результаты обстоятельных исследований, показывающих наличие связи между реакционной способностью восстановителя и скоростью восстановления (рис. 2.21). В качестве восстановителей использовали буроугольный полукокс и кузнецкий кокс, в качестве железорудного материала – коршуновский концентрат.

Если принять за эталон время металлизации окатышей буроугольным полукоксом, прокаленным при 600 °С [R = 10 мл/(г·с)], то для исследованных восстановителей относительное время восстановления

$$\tau = \tau_э(1{,}66 - 0{,}066R), \tag{2.140}$$

где τ – время восстановления до заданной степени металлизации; $\tau_э$ – то же, для эталонного восстановителя.

Эту зависимость объясняют, главным образом, снижением температуры начала восстановления с ростом реакционной способности восстановителя и, следовательно, увеличением времени действительного протекания процесса. Однако нельзя исключать влияние интенсификации газификации восстановителя и увеличение прямого контакта между реагентами.

Следует отметить, что рост поверхности частиц не всегда является единственной и главной причиной увеличения реакционной способности восстановителя. В исследованиях Н.В. Панишева установлено, что содержание щелочных и щелочно-земельных металлов в золе топлива иногда воздействует более сильно, чем величина поверхности частиц восстановителя.

Влияние содержания летучих веществ (H_2, CH_4, CO) в восстановителе неоднозначно. Если летучие выделяются при повышенной температуре, они могут увеличивать скорость и достигаемую степень металлизации. Выделение летучих веществ при низких температурах мало

влияет на процесс восстановления. Следует заметить, что рост содержания летучих веществ вызывает снижение доли нелетучего углерода в твердом восстановителе. Поэтому эффективность использования твердых восстановителей должна определяться экономическими расчетами с учетом стоимости и дефицитности используемого восстановителя.

2.1.9.2. Влияние температуры процесса

Зависимость времени восстановления для достижения заданной степени восстановления от температуры, по данным И.Ю. Кожевникова, представлена следующим уравнением:

$$\tau = \frac{A}{t^n (S/V)} + \tau' = (A'/t^n)(D - D') + \tau', \quad (2.141)$$

где τ – продолжительность восстановления до степени восстановления 90%, мин; t – температура, °С; S и V – поверхность и объем окатыша диаметром D; τ' – продолжительность восстановления окатышей критического размера D', мин; A, A', n – коэффициенты.

Первый член уравнения (2.141) учитывает влияние температуры и размера окатышей на продолжительность восстановления в условиях, когда внутри окатышей возникает температурный градиент и тепловой поток определяет истинную температуру реакционного слоя. При критическом размере окатыша D' реакция прямого восстановления оксидов железа протекает в изотермических условиях по всему объему окатыша. В этих условиях продолжительность процесса не зависит от размера окатышей и определяется законами химической кинетики. При $D = D'$

$$\tau = \tau' = 1/(60k), \quad (2.142)$$

где k – константа скорости, c^{-1}, реакции $FeO + C = Fe + CO$.

Экспериментальные данные показали, что эту зависимость можно представить в виде

$$\tau = (10^{15}/t^5)(D - 5) + 1/(60k). \quad (2.143)$$

По другим данным, $n = 6$, а не 5, а коэффициент A не имеет постоянного значения. В этом случае зависимость времени восстановления от размера частицы:

$$\tau = AD, \quad (2.144)$$

где A – коэффициент.

Критический размер гранул при 900 °С по тем же данным составляет 6,5–8,0 мм, с ростом температуры эта величина снижается.

2.1.9.3. *Влияние давления*

Исключительное влияние на процесс металлизации рудотопливных окатышей оказывает давление газовой фазы. Повышение давления газовой фазы до 50–200 кПа при 1150–1200 °С приводит к росту степени металлизации до 80–95%, которая в обычных условиях не достигает этого значения даже при температурах обжига 1250 °С (расход коксовой мелочи 10–15%). При этом характерным является то, что наиболее заметно на процесс металлизации влияет повышение давления до 50–100 кПа. Дальнейший рост давления (до 400 кПа) сказывается на металлизации окатышей незначительно. Зависимость степени металлизации от давления представлена как

$$\eta_{мет} = kp^n, \tag{2.145}$$

где $\eta_{мет}$ – степень металлизации, %; p – давление газовой фазы (избыточное), кПа; k и n – коэффициенты.

Существенно, что наблюдается большой рост абсолютного значения степени металлизации, которое иногда превышает величину, стехиометрически возможную для реакции $Fe_3O_4 + 4C = 3Fe + 4CO$.

Для расхода углерода 8,5% при содержании коксовой мелочи в шихте 10% и железа в концентрате 66% (доля концентрата в шихте 90%) предельно возможная степень металлизации составит

$$\eta_{мет} = \frac{8{,}5}{66 \cdot 0{,}9 \cdot 48/168} - 50\%.$$

Однако была зафиксирована величина степени металлизации ~80%. Таким образом, в условиях высокого давления газовой фазы существенно возрастает восстановительная работа оксида углерода – продукта прямого восстановления, что подтверждено анализом состава отходящего газа. С ростом давления содержание CO_2 в отходящем газе увеличилось от 2–3 до 8–10%.

Исключительное влияние, так же как и на процесс метализации, оказывает повышенное давление газовой фазы на упрочнение металлизованных окатышей (табл. 2.8). Установлено, что влияние давления на процесс упрочнения окатышей имеет несколько иной характер, чем влияние его на процесс металлизации. Так, если процесс металлизации практически заканчивается уже при давлении 1,0–1,5 атм (рис. 2.22), то упрочнение окатышей продолжается и при давлении выше 1,5 атм (до 4,0 атм).

При обычном давлении повышение степени металлизации способствует росту прочности окатышей, однако с увеличением расхода восстановителя этот фактор играет все меньшую роль и в силу вступает

Таблица 2.8

Влияние давления на образование связки и пористость при расходе коксика 15% ($\tau_{обж}$ = 15 мин)

Давление, атм	$Fe_{мет}$, %	Наличие силикатной связки, %	Общая пористость, %	Прочность, кг/окатыш
	Температура обжига 1150 °С			
1,0	37,69	16,2	48,2	80
1,5	61,24	23,9	15,8	180
2,0	64,95	25,4	14,7	220
2,5	66,68	27,4	13,6	260
3,0	68,00	28,6	12,4	290
3,5	69,97	29,2	11,2	320
4,0	70,52	30,6	10,6	340
4,5	71,93	31,9	9,6	360
5,0	72,86	32,8	8,8	390
	Температура обжига 1200 °С			
1,0	47,65	22,9	35,8	130
1,5	68,08	29,2	13,0	300
2,0	76,73	30,7	11,9	440
2,5	76,45	31,2	10,7	630
3,0	76,18	32,2	9,6	750
3,5	76,41	32,5	8,5	810
4,0	76,84	33,4	7,9	860
4,5	77,55	34,0	6,8	910
5,0	78,18	39,6	6,2	980

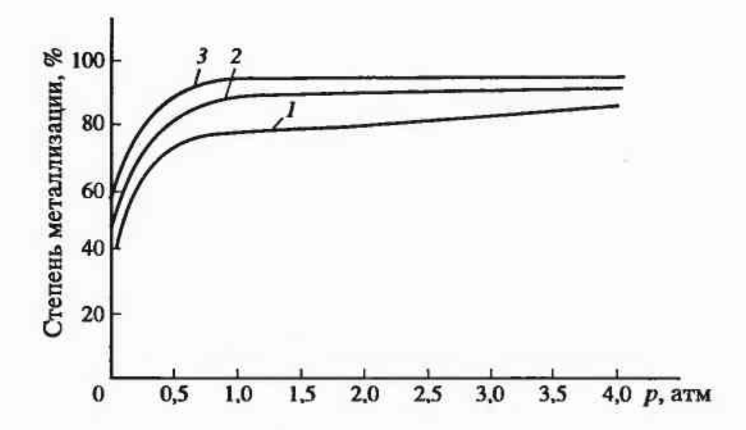


Рис. 2.22. Зависимость степени металлизации окатышей от давления и температуры обжига:

1 – 1100 °С; *2* – 1150; *3* – 1200 °С

другой – повышение пористости окатышей, который отрицательно сказывается на прочности. При повышенном давлении с увеличением расхода восстановителя происходит одновременно как рост степени металлизации, так и снижение пористости окатышей, что приводит к значительному повышению их прочности (см. табл. 2.8). Так, прочность окатышей, обожженных при 1200 °С, давлении газовой фазы до 4,0 атм и расходе восстановителя 12 и 15%, достигает высоких значений, до 900–1000 кг/окатыш, в то время как прочность окатышей,

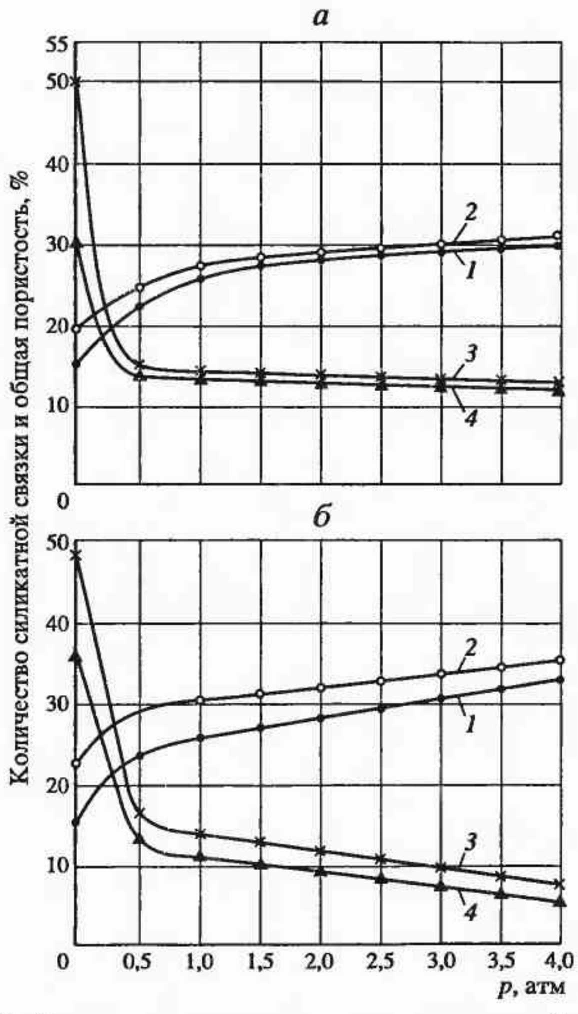


Рис. 2.23. Кривые изменения количества силикатной связки и общей пористости при расходе топлива 12% (*а*) и 15% (*б*); *1, 2* – кривые количества силикатной связки; *3, 4* – кривые общей пористости. Время обжига 15 мин (цифры у кривых – температура обжига: *1, 3* – 1150 °С; *2, 4* – 1200 °С)

обожженных при обычном давлении, составляет всего лишь 100–140 кг/окатыш. Даже при расходе восстановителя 5%, когда в окатышах не наблюдается металлического железа, их прочность при давлении 4,0 атм достигает свыше 200 кг/окатыш.

За счет интенсификации процесса спекания металлического железа при повышенном давлении газовой фазы происходит резкое снижение пористости и уплотнение окатышей. Например, при температуре обжига 1200 °С и расходе восстановителя 15% с повышением давления от 0 до 4,0 атм пористость окатышей снижается почти в 6 раз, с 35,8 до 6,2% (табл. 2.8), что приводит к получению окатышей с монолитной структурой (их плотность составляет 5,4–5,6 г/см^3).

Характерной особенностью обжига рудоугольных окатышей под давлением является также увеличение количества силикатной связки. С повышением давления газовой фазы количество силикатной связки в окатышах увеличивается в 1,5–2,0 раза, при этом ее максимальное количество образуется при давлении до 2,0 атм. Эту закономерность можно объяснить тем, что повышение давления, ускоряя все процессы, интенсифицирует и реакции в твердой фазе, что в конечном счете сказывается на образовании силикатной связки (рис. 2.23). При этом она сосредотачивается в большей мере на периферии окатыша.

Жидкая фаза также способствует уплотнению (упрочнению) окатышей по различным механизмам (перегруппировка, растворение-осаждение), однако в данном случае эти процессы могут играть определенную роль лишь в начале обжига при наличии большого количества оксидов железа. При высоких степенях металлизации преимущественную роль в упрочнении окатышей играет уже спекание металлического железа.

Расчеты показывают, что повышение избыточного давления при обжиге рудоугольных окатышей способствует не только росту конечной степени восстановления оксидов железа, но и значительно повышает производительность процесса. При $p_{избыт}$ = 100–150 кПа можно достигать очень высокой производительности (1,7–1,95 т/м^2·ч) зон нагрева и восстановления даже при степени металлизации 85–90%.

2.2. Науглероживание металла

В агрегатах внедоменного получения металла в зависимости от условий возможно производство как малоуглеродистого, так и углеродистого железа. Железо обладает полиморфизмом: при температуре < 910 °С устойчива α-модификация, характеризующаяся кубической объемно-центрированной решеткой (параметр 0,287 нм); > 910 °С α -модификация переходит в γ-модификацию с кубической гранецен-

трированной решеткой (параметр 0,363 нм), существующую при нагреве до 1400 °С, свыше которой устойчива δ-модификация (объемно-центрированная решетка) – до 1539 °С (температура плавления железа).

В углеродистом металле встречаются следующие основные фазы: жидкий раствор углерода и других примесей в α- и γ-Fe; твердые растворы в α- и γ-Fe (соответственно, феррит и аустенит), графит, являющийся стабильной, и карбид железа Fe_3C (цементит), являющийся метастабильной фазой.

Взаимная растворимость углерода и железа в жидком состоянии не ограничена. Максимальная растворимость в твердой фазе составляет: 2% в γ-Fe, 0,02–0,03% в α-Fe. Карбид железа имеет орторомбическую решетку и содержит 6,67% С (по массе).

2.2.1. Низкотемпературное науглероживание металлического железа

Конечное содержание углерода в продуктах металлургии железа зависит от многих условий. Науглероживание начинается после образования первых порций металлического железа при невысоких температурах. Источником углерода является монооксид углерода СО газовой фазы, выделяющий сажистый углерод.

При этом возможны реакции:

$$2CO = CO_2 + C_{саж}, \ \lg K_P = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2} a_C} = -\frac{8750}{T} + 9{,}022; \qquad (2.146)$$

$$CO + H_2 = H_2O + C, \ \lg K_P = \frac{p_{CO} p_{H_2}}{p_{H_2O} a_C} = -\frac{6908}{T} + 7{,}487; \qquad (2.147)$$

$$CO + H_2O = H_2 + CO_2, \ \lg K_P = \frac{p_{CO} p_{H_2O}}{p_{H_2} p_{CO_2}} = -\frac{2117}{T} - 1{,}954. \qquad (2.148)$$

Равновесные температуры при нормальных условиях: для реакции (2.146) ~ 700 °С, реакции (2.147) ~ 650 °С, реакции (2.148) ~ 810 °С. Для всех указанных реакций свежевосстановленное металлическое железо является катализатором. Таким образом, при низких температурах науглероживание железа связано, главным образом, с выделением сажистого углерода.

Термодинамическая возможность выделения углерода по реакции (2.146) возрастает с понижением температуры (рис. 2.24), однако, чем ниже температура, тем медленнее идет процесс.

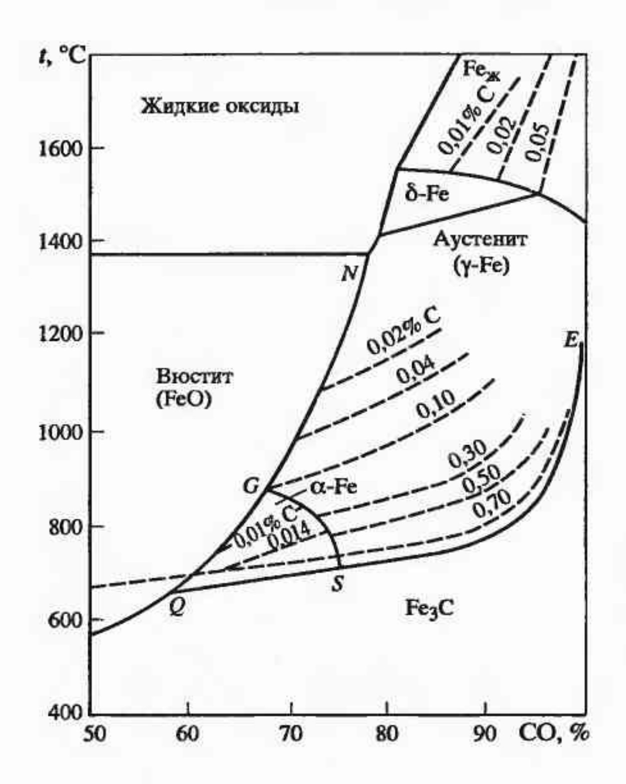


Рис. 2.24. Диаграмма равновесия науглероживания железа оксидом углерода

Чтобы науглеродить 1 т губчатого железа на 1%, необходимо использовать 37,4 м^3 монооксида углерода, при этом получится 18,7 м^3 диоксида углерода. При повышении температуры выше линии *QE* науглероживание губчатого железа резко уменьшается.

При высоких температурах науглероживание происходит за счет реакции разложения метана ($CH_4 = C_{гр} + 2H_2 - 17890$ ккал), которая идет с поглощением 3335 кДж/м^3 тепла. На рис. 2.25 видно, что эта реакция тем вероятнее, чем выше температура и больше содержание метана в газовой фазе. Эта реакция развивается при температуре >850 °С. Большой концентрации метана в газовой фазе можно достичь в случае обработки металлизованных материалов в промежуточной зоне шахтной печи.

Из газовой фазы на поверхность губчатого железа высаживается твердый углерод, взаимодействующий с железом с образованием карбидов. Эта реакция обычно не успевает завершиться полностью, и металлизованный продукт содержит некоторое количество углерода в свободном состоянии. При низкотемпературном восстановлении количество свободного углерода зависит от его общего содержания в продукте. Так, по данным ОЭМК, при содержании общего углерода

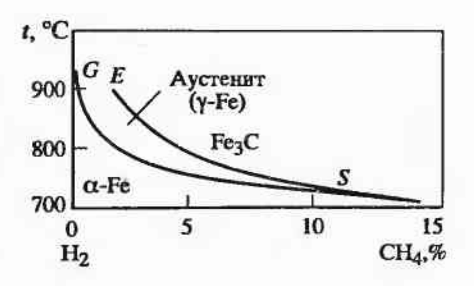


Рис. 2.25. Диаграмма равновесия науглероживания железа метаном

1% содержание свободного составляет 0,1%, т. е. 10% от всего углерода, а при содержании в продукте 2% углерода в свободном виде находится 0,5% углерода (~ 25%).

Практические и экспериментальные данные показывают, что углерод в основном содержится в наружном слое окатышей толщиной 2–3 мм, например, в окатышах диаметром 12 мм в наружном слое содержалось 3,48% C, в среднем слое 1,75% C и в центре 0,65% C. Содержание углерода повышается с уменьшением размеров окатышей. Так, с уменьшением среднего размера окатышей с 12 до 10 мм содержание углерода в продукте повышается на 0,3%.

Большое влияние на содержание углерода в готовом продукте оказывает технология его охлаждения. Чем выше температура охлаждающего газа и его удельный расход, тем меньше углерода наблюдается в продуктах металлизации, что связано с повышением температуры охлаждающего газа и вследствие этого с большим количеством паров воды, которые взаимодействуют с углеродом по реакции $H_2O + C = H_2 + CO$, газифицируя таким образом углерод. Например, при повышении температуры на 10 °C влажность охлаждающего газа увеличивается на 4% и при удельном расходе газа 800 м^3/т возможна газификация 1,7% C. Практически при изменении температуры на 10 °C содержание углерода изменяется на 0,5%. Установлено, что после отсева мелочи содержание углерода в надрешетном продукте уменьшается примерно на 0,01% и при дальнейшей транспортировке не изменяется.

На рис. 2.26 и 2.27 приведены, по данным Ю.С. Юсфина, В.Р. Гребенникова и В.В. Даньшина, кинетические кривые науглероживания металлического железа в зависимости от температуры и состава газа. При обработке кривых по уравнению

$$\alpha = k\tau^m \qquad (2.149)$$

(где α – количество выделившегося сажистого углерода, %; τ – время, мин; m и k – константы) выделяют начальный линейный период ($m \sim 1$) и второй период ($m \to 0,5$). Эти данные показывают, что в начале реакции, когда на поверхности гранул много активных центров,

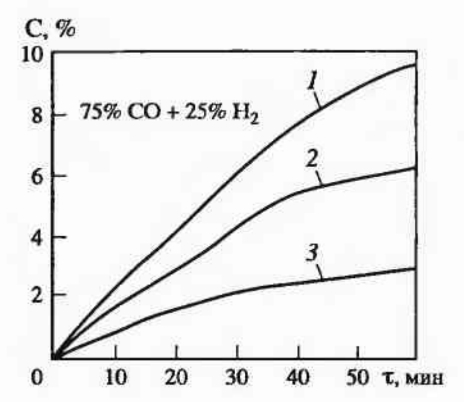


Рис. 2.26. Влияние температуры на науглероживание губчатого железа, °С:

1 – 600; *2* – 700; *3* – 800

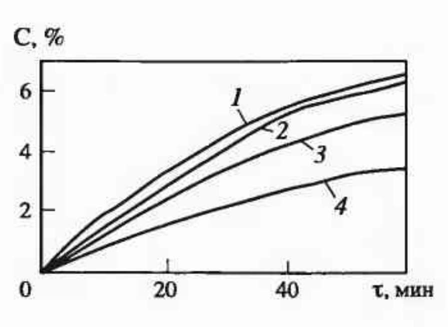


Рис. 2.27. Влияние состава газа на науглероживание губчатого железа при 700 °С:

1 – 50% CO + 50% H_2; *2* – 75% CO + 25% H_2; *3* – 100% CO; *4* – 25% CO + 75% H_2

скорость реакции лимитируется скоростью химического звена процесса. С развитием реакции все больше центров блокируется, и газ должен диффундировать через поверхностный слой сажистого углерода на металле. Таким образом, лимитирующей стадией на заключительном этапе процесса является диффузионное звено, что и подтверждает величины показателя степени *m*.

Выше 850–900 °С выделение сажистого углерода из газа, содержащего CO или смесь CO + H_2, практически прекращается, а максимум скорости выделения углерода соответствует 500–600 °С.

Таким образом, конечное содержание углерода в губчатом железе зависит, главным образом, от количества сажистого углерода, выделившегося при низких температурах.

На процесс выделения сажистого углерода и науглероживания металлического железа влияет ряд факторов. Кроме температуры, это прежде всего состав газа-восстановителя. Очевидно, что увеличенная доля окислителей снижает скорость и конечную величину науглероживания. Однако в связи с тем, что доля окислителей в газе-восстановителе невелика, основное значение приобретает соотношение в газе-восстановителе CO и H_2. Опытные данные показывают, что при 700 °С и выше лучшему науглероживанию соответствует восстановительная смесь, состоящая из 50% CO и 50% H_2 (см. рис. 2.27), а при <700 °С смесь, состоящая из 75% CO и 25% H_2.

На процесс разложения CO и выделение сажистого углерода существенно влияет состав руды, подвергающейся металлизации, и прежде всего количество CaO в шихте.

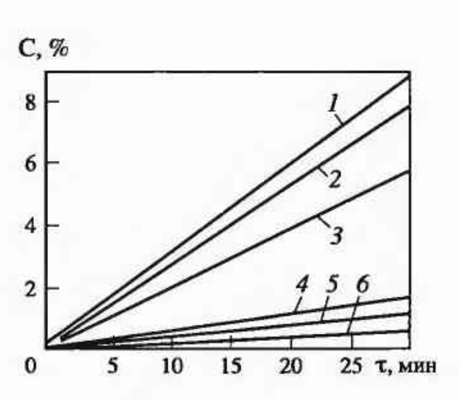


Рис. 2.28. Влияние добавок флюса на процесс науглероживания губчатого железа:

при 600 °С: *1* – 6,9% CaO; *2* – 4,6% CaO; *3* – 0% CaO; при 900 °С: *4* – 6,9% CaO; *5* – 4,6% CaO; *6* – 0% CaO

Исследования, проведенные в МИСиС, показали, что добавки CaO или $CaCO_3$ оказывают значительное ускоряющее воздействие на процесс низкотемпературного науглероживания. Аналогичного явления для других соединений щелочно-земельных металлов (BaO, $BaCO_3$, MgO, $MgCO_3$) не обнаружено. Необходимо отметить, что содержание SiO_2 в шихте на процесс науглероживания не влияет, поэтому эффект от ввода флюса связан с абсолютным количеством введенного CaO, а не с основностью шихты. Влияние добавок CaO на содержание углерода в губчатом железе приведено на рис. 2.28.

Предполагают каталитическое воздействие оксида кальция на реакцию выделения сажистого углерода. На содержание углерода в губчатом железе влияет также размер куска рудного материала и его пористость. Влияние пористости отражено на рис. 2.29. При низкой пористости содержание углерода в металлизованном материале связано с содержанием металлического железа, при высокой – связано с максимальными скоростями выделения сажистого углерода. Размер рудного куска влияет в обратную сторону в сравнении с величиной пористости кусков.

Оценивая влияние этих двух факторов вместе, необходимо отметить, что каждому значению пористости и диаметра куска соответствует определенный состав газовой фазы, при котором наблюдается максимальное значение содержания углерода. Для больших диаметров кусков и малых пористостей оно соответствует составам с большим содержанием водорода, что обусловлено лимитированием процесса скоростью образования металлического железа – катализатора распада CO. При высокой пористости и малых размерах кусков процесс лимитируется уже скоростями химических реакций (2.146)–(2.148), и максимальное содержание углерода в металлизованном продукте соответствует восстановительной смеси, состоящей из 75% CO и 25% H_2. Таким образом, путем изменения диаметра и пори-

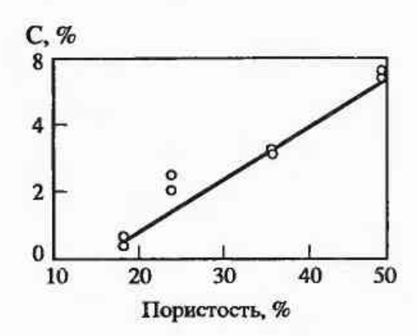


Рис. 2.29. Влияние пористости металлизованных окатышей на науглероживание

стости кусков шихты, а также состава газа-восстановителя можно регулировать конечное содержание углерода в металлизованном материале.

Для температуры 700 °С и пористости 35–37%, наиболее часто встречающейся в практике:

$$[C] = 0{,}01 + 0{,}08(CO) - 0{,}0007(CO)^2 \text{ для куска размером 25 мм;} \quad (2.150)$$

$$[C] = 0{,}14 + 0{,}1186(CO) - 0{,}0010(CO)^2 \text{ для куска размером 10 мм,} \quad (2.151)$$

где [C] – содержание углерода в губчатом железе, %; (CO) – содержание CO в газе, %.

Изменение содержания углерода в восстанавливаемом материале в ходе процесса восстановления определяется соотношением между приходом углерода за счет распада CO и расходом углерода на восстановление. Основное науглероживание протекает после достижения степени восстановления 70–80%. Таким образом, добиться заметного содержания углерода в окатышах при низких степенях металлизации в низкотемпературном процессе невозможно.

Конечное содержание углерода определяется закономерностями заключительного этапа после достижения степени восстановления 70–80%. Повышение температуры газа-восстановителя приводит к уменьшению содержания углерода, что связано с увеличением времени пребывания окатышей в зоне более высоких температур, для которых характерно уменьшение скорости науглероживания. Необходимо также отметить, что содержание углерода при всех температурах выше для офлюсованных окатышей, чем для неофлюсованных, следовательно, при повышении температуры восстановления за счет ввода флюса в шихту окатыша можно добиться поддержания содержания углерода на прежнем уровне.

Определение количества связанного углерода и его распределение по сечению окатышей показали, что доля связанного углерода увеличивается с ростом температуры газа-восстановителя от 10–15% до 20–30% для офлюсованных окатышей и остается примерно постоян-

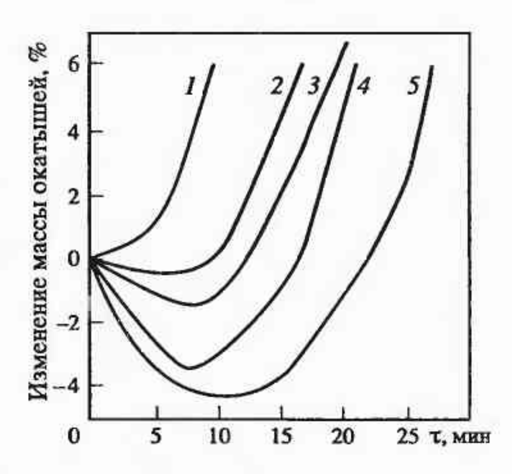


Рис. 2.30. Влияние содержания углерода в металлизованных окатышах на их вторичное окисление

ной и равной 20–30% для неофлюсованных, причем количество связанного углерода для офлюсованных и неофлюсованных окатышей примерно равно и не превышает 1–1,3%. Таким образом, увеличение общего содержания углерода при использовании офлюсованных окатышей происходит за счет увеличения количества свободного углерода. Необходимо также отметить, что углерод сосредоточен в основном в периферийной зоне окатыша, что обусловлено тем, что первые порции металлического железа, являющегося катализатором распада CO, образуются именно на поверхности окатыша.

Содержание углерода в низкотемпературном губчатом железе оказывает влияние на его свойства. Так, при содержании 4–6% C происходит значительное снижение вторичного окисления материала (рис. 2.30). Возможно, это связано с образованием в результате окисления углерода CO и CO_2, защищающих от вторичного окисления металлическое железо. Рост содержания углерода несколько снижает механическую прочность губчатого железа (рис. 2.31), кривая описывается формулой

$$P = 79 + 2[C] - 1,6[C]^2, \tag{2.152}$$

где P – прочность восстановленного куска, кг/кусок; [C] – содержание углерода в губчатом железе, %.

С ростом температуры процесс поведения углерода претерпевает значительные изменения. Выпадение сажистого углерода из газовой среды практически прекращается при 800–900 °C.

До расплавления металлической фазы ее дальнейшее науглероживание не протекает, однако в этом температурном интервале идет не менее важный процесс – диффузия сажистого углерода в металлическое железо и перевод его в связанное состояние. Значение этого про-

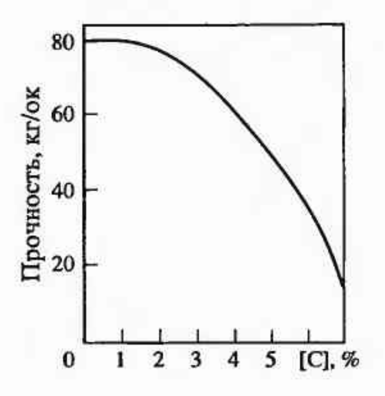


Рис. 2.31. Влияние содержания углерода в металлизованных окатышах на их прочность

цесса проявляется, во-первых, в снижении возможности его повторной газификации по реакциям $CO_2 + C = 2CO$; $H_2O + C = H_2 + CO$, а во-вторых, в снижении температуры плавления металлической фазы. Процесс диффузии углерода в металлизованный материал исследован в МИСиС.

При исследовании механизма науглероживания окатышей при их металлизации в атмосфере $CO–H_2$ (в отношении 1:1) при переменной концентрации азота в МИСиС в качестве основного метода контроля содержания углерода было избрано измерение микротвердости зерен металлического железа по сечению окатыша, поскольку между этой характеристикой и содержанием углерода в металлическом железе (связанный углерод) имеется удовлетворительная связь. Изменение микротвердости зерен железа по сечению окатыша: $P = P_0 + K_1 \exp(-K_2 x^2)$, где P_0 и P – соответственно микротвердость чистого железа и зерен на глубине x (мм), МПа; K_1 и K_2 – коэффициенты.

Приняв допущения о том, что микротвердость железа прямо пропорциональна содержанию в нем углерода, а диффузия протекает в направлении, перпендикулярном поверхности окатыша, пренебрегая наличием пор и используя первый закона Фика получаем значения коэффициентов диффузии углерода в металлизованных окатышах, приведенные ниже:

Основность CaO/SiO_2	0,1	0,1	1,2	1,2
N_2 в газовой фазе	0	30	0	30
Коэффициент диффузии, см²/с, при $t_{восс}$, °С:				
800	$1{,}1 \cdot 10^{-6}$	$2{,}8 \cdot 10^{-6}$	$1{,}9 \cdot 10^{-6}$	$6{,}0 \cdot 10^{-6}$
900	$4{,}0 \cdot 10^{-6}$	$1{,}6 \cdot 10^{-6}$	$4{,}2 \cdot 10^{-6}$	$3{,}1 \cdot 10^{-6}$
1000	$1{,}1 \cdot 10^{-6}$	$5{,}1 \cdot 10^{-6}$	$1{,}6 \cdot 10^{-6}$	$9{,}4 \cdot 10^{-6}$

Рост основности и повышение концентрации азота в газовой фазе положительно влияют на величину коэффициента диффузии углерода в металлическом железе.

2.2.2. Науглероживание жидкого металла

Дальнейшее науглероживание связано с переводом углерода в расплавленный металл. В соответствии с диаграммой состояния системы Fe–C чугуны делят на доэвтектические (интервал содержаний углерода 2–4,3%), эвтектические (4,3% C) и заэвтектические (> 4,3% C). Содержание углерода в конечном металле зависит, главным образом, от параметров процесса и в основном от температуры процесса, так как растворимость углерода в жидком железе определяется именно температурой процесса. Для насыщенного раствора углерода в железе:

$$\lg N_C = -\frac{560}{T} - 0,375; \quad (2.153)$$

$$\lg \gamma_C = \frac{560}{T} + 0,375, \quad (2.154)$$

где N_C – атомная концентрация углерода в железе; γ_C – коэффициент активности углерода в жидком железе; T – температура, К.

Для насыщенного раствора $\gamma_C N_C = 1$.

При использовании данных Ю.С. Юсфина, М.А. Альтера, полученных для доменных печей,

$$[C] = -8,62 + 28,8\frac{CO}{CO + H_2} - 18,2\left(\frac{CO}{CO + H_2}\right)^2 - 0,244[Si] + 0,00143t_{мет} + 0,00278p_{CO}^{к.г.}, \quad (2.155)$$

где [C], [Si] – содержание соответственно углерода и кремния в металле, %; CO, H_2 – содержание этих газов в печном газе; $t_{мет}$ – температура металла на выпуске; $p_{CO}^{кг}$ – парциальное давление CO в колошниковом газе, кПа.

Активность углерода (a_C), растворенного в железе, и его коэффициент активности (γ_C) можно рассчитать по формулам:

$$a_C = N_C/(1 - 5N_C); \quad (2.156)$$

$$\gamma_C = 1/(1 - 5N_C); \quad (2.157)$$

$$\lg\gamma_C = -0,214 + 4,27N_C \text{ (для 1500 °C)}. \quad (2.158)$$

Для расчета активности железа в железоуглеродистых расплавах можно использовать выражение

$$\lg a_{Fe} = \lg N_{Fe} + \alpha N_C^2, \quad (2.159)$$

где N_{Fe} – атомная концентрация железа в расплаве;

$$\alpha = -\frac{4350}{T}\left[1 + 4 \cdot 10^4 (T - 1770)\right]. \quad (2.160)$$

На растворимость углерода в железе влияют примеси:

$$\alpha N_C^{Mn} = +0{,}1 N_{Mn}; \quad (2.161)$$

$$\Delta N_C^{Si} = -0{,}71 N_{Si}; \quad (2.162)$$

$$\Delta N_C^{P} = -0{,}84 N_P; \quad (2.163)$$

$$\Delta N_C^{S} = -N_S, \quad (2.164)$$

где αN_C^{Mn}, ΔN_C^{Si}, ΔN_C^{P}, ΔN_C^{S} – изменение растворимости углерода в железе в зависимости от действия соответствующей примеси; N_{Mn}, N_{Si}, N_P, N_S – атомная концентрация соответствующей примеси.

Одновременное влияние нескольких компонентов на изменение растворимости углерода в жидком железе в первом приближении можно считать аддитивным, т. е.

$$\Delta N_C = 0{,}1 N_{Mn} - 0{,}71 N_{Si} - 0{,}84 N_P - N_S. \quad (2.165)$$

2.3. Вторичное окисление металлического железа

2.3.1. Пирофорность металлического железа

Свежий твердый металлизованный продукт обладает склонностью к вторичному окислению. Причем это свойство проявляет себя тем в большей степени, чем ниже температура восстановления шихты. В результате вторичное окисление представляет особую опасность для губчатого железа.

Окисление свежевосстановленного губчатого железа может развиваться очень бурно. Выделение тепла при окислении и разогрев массы металлизованного материала приводит к *самовозгоранию* губчатого железа, чреватому весьма неблагоприятными последствиями. Мировая практика неоднократно фиксировала случаи сильных пожаров при транспортировке губчатого железа. Склонность к самовозгоранию называют *пирофорностью*.

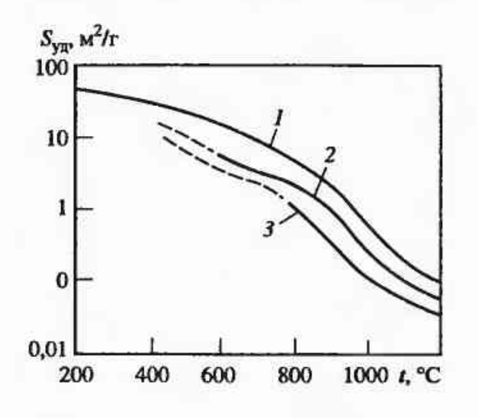


Рис. 2.32. Зависимость свободной поверхности губчатого железа от температуры восстановления:

1 – H_2; *2* – $H_2 + H_2O$; *3* – $CO + CO_2$

Рис. 2.33. Влияние температуры восстановления на температуру самовозгорания губчатого железа

Вторичное окисление связано с наличием избыточной энергии массы металлизованного материала, которая главным образом связана с большой величиной поверхности кусков и, следовательно, высокой величиной поверхностной энергии. Большая величина поверхностной энергии характерна для дисперсного материала, например свежеполученного железного порошка, или измельченного угля (в этом случае высокая поверхностная энергия обусловлена малой величиной частиц материала), или губчатого железа (высокая поверхностная энергия обусловлена высокой пористостью кусков металлизованного материала); причина самовозгорания этих разных систем одна и та же.

На рис. 2.32 и 2.33 представлены зависимости поверхности кусков губчатого железа и температуры самовозгорания от температуры восстановления. Увеличение температуры восстановления с 400 до 1000 °С приводит к снижению свободной поверхности кусков губчатого железа на 2,5–3 порядка с соответствующим ростом температуры самовозгорания. В связи с этим охлаждение губчатого железа в воде или на воздухе неприемлемо. Даже если самовозгорания не происходит, снижается степень металлизации продукта. Так, охлаждение губчатого железа на воздухе привело к снижению степени металлизации с 97 до 85% и технико-экономических результатов сталеплавильного процесса.

При низкотемпературном окислении свежевосстановленного железа при <570 °С почти вся окалина состоит из Fe_3O_4 и только сверху образуется тонкий слой Fe_2O_3. При этом скорость окисления преимущественно связана со скоростью роста слоя Fe_3O_4; при > 570 °С основной окисленный слой состоит из FeO и только тонкий наружный слой – из Fe_3O_4 и Fe_2O_3.

Гематит и магнетит являются плотными фазами, их диффузионная проницаемость по сравнению с FeO незначительна, поэтому пленки Fe_3O_4 и FeO хорошо защищают металл от дальнейшего развития процесса окисления. Многочисленные опыты показали, что толщина слоя оксида пропорциональна времени в степени 0,5.

Окисление губчатого железа в смеси кислорода и азота, как правило, протекает в две стадии (первая стадия имеет значительно более высокие скорости, чем вторая). Если в смеси <1% O_2, образуется очень тонкий слой оксидов (толщиной менее 1 нм), то степень вторичного окисления не превышает 1%.

При доле кислорода в газовой смеси > 1% степень окисления растет с увеличением содержания кислорода. При этом конечная степень вторичного окисления зависит от суммарной поверхности пор и их распределения по размерам.

Более интенсивно проходят процессы взаимодействия кислорода с железом в присутствии воды (процесс коррозии):

$$Fe + H_2O + {}^1/_2O_2 = Fe(OH)_2 + 9300 \text{ кДж/кг } Fe. \quad (2.166)$$

Гидроксид железа реакции (2.166) получается пористым и не служит защитой от дальнейшего окисления. При значительном разогреве губчатого железа может идти реакция

$$2Fe + 2H_2O = Fe(OH)_2 + H_2 - 59{,}7 \text{ кДж/т}. \quad (2.167)$$

Выделяющийся при этом водород может образовывать взрывоопасные смеси или гореть. По содержанию водорода в бункерах с металлизованными окатышами судят о степени разогрева окатышей.

Склонность губчатого железа к окислению определяется его реакционной способностью, которая измеряется количеством прореагировавшего кислорода с 1 т окатышей за сутки. Этим показателем пользуются все фирмы, производящие металлизованное сырье. На ОЭМК по усовершенствованной методике измерения проводятся при неизменной концентрации кислорода в реакционном сосуде, достигаемой периодической добавкой поглощенного кислорода. Метод позволяет определять реакционную способность окатышей в любых условиях (различные давление, температура, кислород).

Реакционная способность металлизованных окатышей, восстановленных при разных температурах, изменяется следующим образом:

$t_{восст.}$, °С	700	730	770	840	890
$R_в$, $м^3 O_2$/(т·сут)	4,50	4,25	3,12	1,05	0,80.

Экспериментальная зависимость реакционной способности окатышей от времени описывается следующими уравнениями:

для сухих окатышей

$$R_с = 10(0{,}1\tau + 1)^{-1}, \text{ где } \tau \text{ – время, мин;} \quad (2.168)$$

для увлажненных окатышей

$$R_в = 4{,}5(0{,}1\tau + 1)^{-1}, \text{ где } \tau \text{ – время, сут.} \quad (2.169)$$

При увлажнении окатышей их реакционная способность возрастает пропорционально увеличению содержания влаги: $R_в = 0{,}25W$, где W – влажность, %. От концентрации кислорода эта зависимость также имеет линейный характер: $R_в = 0{,}2O_2$, где O_2 – концентрация кислорода, %. Зависимость от температуры (вблизи 80 °С) удовлетворительно описывается уравнением $R_в = 0{,}80219 \cdot \exp(0{,}1103t - 0{,}000672t^2)$, где t – температура окисления.

Реакционная способность металлизованных окатышей зависит также и от температуры, при которой происходит окисление железа. Так, восстановленное водородом при 500 °С губчатое железо загорается на воздухе через несколько секунд, восстановленное губчатое железо при 680 °С до степени металлизации <85% загорается на открытом складе через 6–8 ч, а при степени металлизации >90% оно хранится очень долго. При температуре восстановления >880 °С окатыши со степенью металлизации 80% не загораются даже политые водой.

Скорость окисления металлизованного продукта зависит от температуры, при которой он хранится. Если по каким-то причинам (воздействие влаги, внешний источник тепла) металлизованные окатыши, восстановленные при низкой температуре, нагреются до 100–110 °С, то при хранении их температура постепенно снизится и самовозгорания не произойдет. Для окатышей, восстановленных при более высокой температуре, эта величина составит 130–150 °С. Если окатыши нагреть до 200 °С, то со временем температура их начинает резко повышаться (> 1000 °С), что приводит к свариванию и плавлению материала.

В атмосфере водяного пара максимальные скорости окисления соответствуют температурному интервалу 300–350 °С. При окислении на воздухе металлизованных окатышей, изготовленных из оленегорского железорудного концентрата, максимальная скорость окисления соответствовала 500 °С, причем в этом случае окисление шло во всем объеме гранулы. Для низкотемпературного окисления характерно, что оксиды железа не образуют сплошного поверхностного слоя и фактически не препятствуют дальнейшему развитию процесса окисления.

Таким образом, для локализации окисления в тонком поверхностном слое необходимо спекание металлизованной гранулы с резким снижением поверхности и свободной поверхностной энергии или спекание слоя свежеобразованного оксида на поверхности гранулы. Если

второго достичь сложно, то первый путь плодотворен при поисках способов подавления окисляемости губчатого железа, или так называемой его *пассивации*. Так, по предложению МИСиС, горячие металлизованные окатыши после низкотемпературного восстановления направляются в высокотемпературную зону (1100–1300 °С), для этой обработки может быть использован специальный агрегат.

Для выбора параметров дополнительной высокотемпературной обработки рекомендуется эмпирическое уравнение

$$y = 2419 - 3{,}531t - 4{,}018\tau + 0{,}00133t^2, \qquad (2.170)$$

где y – величина окисленного слоя, мкм; t – температура, °С; τ – время, мин. Следует учитывать, что приемлемая толщина окисленного слоя 10–20 мкм соответствует снижению степени металлизации на 0,5%.

Таким образом, способы защиты губчатого железа от вторичного окисления в сухом состоянии и в присутствии влаги также должны быть различными (в силу различия механизмов окисления). Их можно условно разделить по технологическим приемам, благодаря которым достигается снижение активности губчатого железа.

1. Окислительная пассивация. В результате медленного окисления на сухом воздухе активность губчатого железа может снижаться максимально в 100 раз, а в результате пассивации слабоокислительными газами при повышенных температурах – в 1000–5000 раз. Однако это не предохраняет от вторичного окисления при попадании влаги. Это обусловлено высокой дефектностью и неоднородностью образованной пленки, которая гидратируется, приобретает рыхлую структуру и уже не может служить защитой от электрохимической коррозии.

2. Высокотемпературный нагрев в инертной или восстановительной атмосфере, позволяющий снизить величину удельной поверхности (см. выше). Для этой цели целесообразно использование отдельного агрегата, что требует дополнительных капиталовложений и энергозатрат.

Наиболее эффективным способом реализации данного предложения является восстановление окатышей при повышенных температурах (рис. 2.32 и 2.33). Серьезным препятствием этому служит спекание металлизованных окатышей в процессе восстановления. Однако с этим отрицательным явлением можно успешно бороться с помощью офлюсования окатышей, нанесения на них минеральных покрытий (мел, цемент и др.), которые позволяют поднять температуру восстановления до 900–1000 °С.

Например, в условиях ОЭМК за счет омелования окатышей перед восстановлением температура восстановительного газа была увеличе-

на с 700 до 850–880 °С, в результате чего реакционная способность металлизованного продукта во влажном состоянии снизилась с 4–6 до 0,6–1,5 $м^3 O_2$/(т·сут), т. е. в 4–5 раз, а температура возгорания повысилась с 220–230 °С до 260 °С.

3. Снижение общей пористости брикетированием в холодном или горячем состоянии. Исследованиями показано, что брикетирование металлизованных окатышей (мелочи) без связующего в холодном состоянии незначительно снижает реакционную способность (в 1,2–1,5 раза); брикетирование же в горячем состоянии снижает реакционную способность в 100 раз. Развитие этого способа сдерживается отсутствием достаточно производительного прессового оборудования, а также трудностями в обеспечении нормальной экологической обстановки на выгрузке.

4. Нанесение синтетических покрытий, препятствующих проникновению влаги внутрь окатышей. Эта технология весьма дорогая и при разрушении окатышей не исключает попадание влаги на незащищенный излом.

5. Обработка губчатого железа различными химическими реагентами. За рубежом были опробованы схемы пассивации эмульсиями и растворами различных веществ с последующей сушкой. Для того чтобы вся внутренняя поверхность губчатого железа была обработана пассивирующими веществами, требуется большой их расход, достигающий 100–250 л/т.

ЦНИИчерметом были опробованы в качестве пассивирующих веществ растворы $NaNO_2$, Na_2SiO_3, эмульсии мыльного клея, индустриальных масел, флотореагентов, солярового масла и др. Ни одно из этих веществ не обеспечило защиты окатышей от вторичного окисления в присутствии влаги.

Наилучшие результаты были получены при пассивации органическими веществами, которые образуют на поверхности губчатого железа хемосорбционные пленки, препятствующие растворению и окислению железа в воде. Так, при пассивации 10%-ной эмульсией этих реагентов и расходе ее 40–50 л/т удавалось понизить активность металлизованных окатышей в присутствии влаги в 3–6 раз. Однако существенным недостатком этого способа является большой расход тепла на сушку, который может составлять 8–10% расхода тепла на восстановление окатышей.

Из приведенных данных следует, что проблема защиты губчатого железа от вторичного окисления во всем мире пока практически не решена и что все же из имеющихся способов наиболее эффективным является способ восстановления окатышей при высоких температурах (>900 °С), позволяющий не только резко снизить активность губчато-

го железа, но и значительно повысить технико-экономические показатели шахтных печей.

2.3.2. Математические модели окисления металлизованного материала

Процесс окисления и возгорания губчатого железа исследован недостаточно. Одна из первых математических моделей, разработанная в МИСиС Ю.С. Юсфиным, В.Р. Гребенниковым, В.В. Даньшиным, была основана на идеях Эдстрема. Ниже приведены основы построения математической модели окисления, далее развитой в МИСиС.

Рассмотрим задачу в общем виде. Учитывая, что радиусы пор реальных гранул значительно отличаются друг от друга, условно разобьем все поры на i-е количество групп, причем каждая группа характеризуется своими значениями среднего радиуса (r_i^0), долей от общей пористости ζ_i, и открытой поверхности S_i^0.

Примем следующие допущения: внешнедиффузионные факторы не оказывают влияния на процесс окисления; реакция окисления проходит гомогенно, а реагирующее вещество доставляется посредством диффузии, описываемой с помощью эффективного коэффициента D (не зависящего от концентрации); все поры имеют форму цилиндра и выходят на поверхность; кинетика окисления описывается параболическим законом

$$\Delta m = k\sqrt{\tau}, \tag{2.171}$$

где Δm – прибавление массы; τ – время; k – коэффициент.

Уравнение диффузии в массе материала для i-й группы пор будет иметь вид

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} = D^* \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + f^*(c_i), \tag{2.172}$$

где $f^*(c_i)$ – эффективная скорость реакции; c_i – концентрация реагирующего вещества в некоторой точке внутри тела.

Для исследуемого случая приняли, что

$$D^* = D' \frac{4\pi R^2 \varepsilon}{k_1}\left(1 - \frac{k\sqrt{\tau}}{2\rho r_0}\right)^2; \tag{2.173}$$

$$D' = DD^{\text{кн}}\left(1 - \frac{k\sqrt{\tau}}{2\rho r_0}\right); \tag{2.174}$$

$$f^*(c_i) = \frac{k_1 \pi r_0 k}{\sqrt{\tau}}\left(1 - \frac{k\sqrt{\tau}}{2\rho r_0}\right), \qquad (2.175)$$

где D' – приведенный коэффициент диффузии кислорода; $D^{кн}$ – коэффициент кнудсеновской диффузии; D – коэффициент свободной диффузии; r_0 – начальный радиус поры; R – радиус гранулы; k_1 – коэффициент извилистости пор; ε – общая пористость; k – константа скорости реакции окисления; ρ – плотность образовавшегося оксида.

Решение уравнения (2.172) связано с необходимостью допущения о независимости скорости химической реакции k от расстояния от поверхности окатыша до некоторой точки внутри тела. Получены уравнение (2.176), описывающее процесс для группы пор, в которых процесс окисления лимитируется диффузией окислителя по порам, и уравнение (2.177) для группы пор, в котором процесс окисления лимитируется диффузией в твердой фазе:

$$Q_i = \sqrt{\frac{6D_i D_i^{кн}(c - c_р)\pi R\varepsilon\zeta_i\beta k S_0^i}{k_1 m}} \times$$
$$\times \left\{ \begin{aligned} &\frac{2\sqrt{(b - c\sqrt{\tau})\sqrt{\tau}}}{c}\left[\frac{1{,}5ab}{c} - 1 + \left(a - \frac{1{,}25a^2b}{3c}\right)\sqrt{\tau} - \frac{a^2}{3} - \frac{5a^2b^2}{8c^2}\right] + \\ &+ \frac{1}{\sqrt{c}}\left(\frac{2b}{c} - \frac{3ab^2}{c^2} + \frac{1{,}25a^2b^3}{c^3}\right)\arcsin\sqrt[4]{\tau}\sqrt{\frac{c}{b}} \end{aligned} \right\}; \qquad (2.176)$$

$$Q_i = kS_0^i\left(\sqrt{\tau} - \frac{k\sqrt{\tau}}{2\rho r_0^i}\right), \qquad (2.177)$$

где Q_i – количество оксида, образовавшегося в порах i-й группы; β – количество оксида, приходящегося на 1 г продиффундировавшего и прореагировавшего кислорода; c – концентрация кислорода в газовой фазе; $c_р$ – концентрация кислорода в газовой фазе, равновесная для условий протекания реакции окисления;

$$a = \frac{k}{2\rho r_0^i};\; b = D_i + D_i^{кн};\; c = D_i^{кн}\frac{k}{2\rho r_0^i}.$$

Введем $\varphi = a_i/R$, где a_i – расстояние от поверхности окатыша до точки, где $c = c_р$. При $\varphi \geqslant 1$ процесс описывается уравнением (2.177); при $\varphi < 1$ процесс описывается уравнением (2.176).

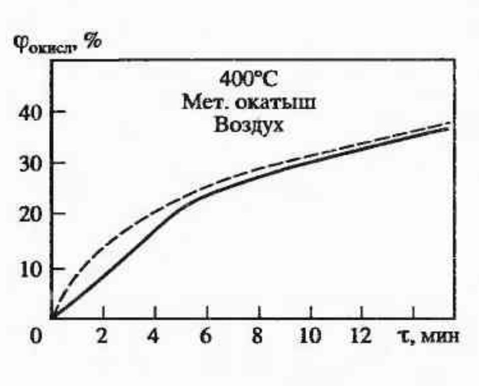


Рис. 2.34. Моделирование процесса окисления металлизованных окатышей (сплошная линия – эксперимент, штриховая – расчет)

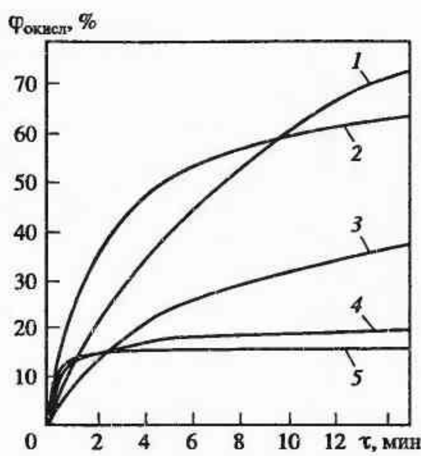


Рис. 2.35. Влияние температуры на степень вторичного окисления губчатого железа (расчет по модели):

1 – 500 °C; *2* – 600; *3* – 400; *4* – 700 ; *5* – 800 °C

Учитывая широкие колебания размеров пор, целесообразно выделить 3 группы пор: 1) $r_1 < r_i$, когда процесс окисления лимитируется только диффузией газа в порах; 2) $r_2 > r_i$, когда процесс лимитируется только диффузией в твердой фазе; 3) $r_3 \approx r_i$, когда процесс лимитируется обоими механизмами диффузии.

В результате общая величина окисления гранулы Q_Σ складывается из результатов окисления по каждой группе пор Q_1, Q_2, Q_3, также по внешней поверхности гранулы. На рис. 2.34 и 2.35 приведены результаты расчетов степеней вторичного окисления металлизованных окатыщей (по составу аналогичных окатышам Оскольского электрометаллургического комбината). Наиболее высокая степень совпадения расчетных и фактических результатов окисления соответствует температурным интервалам 300–500 и 600–800 °C.

2.4. Спекание частиц

Для всех шахтных печей металлизации характерно ограничение максимальных значений температуры, связанное с явлением спекания гранул, и образование гроздей и конгломератов кусков. Это явление иногда характеризуют терминами «слипание», или «сваривание гранул». Образование спеков кусков резко нарушает газопроница-

емость слоя шихты, дезорганизует равномерное распределение газа-восстановителя по сечению и объему шахтной печи, что, в свою очередь, приводит к неоднородности тепловой и химической обработки слоя шихтовых материалов. Практика работы шахтных печей показала, что при возникновении в печи спеков интервал колебания степени металлизации в отдельных участках на выходе из восстановительной зоны печи возрастает в несколько раз и может составлять 10–98%.

При возникновении этого явления и движение шихты значительно нарушается, возникают зависания, образуются отдельные застойные зоны, где шихта практически не двигается вовсе. Технологи постоянно контролируют температурный режим процесса, исходя из определенных заранее предельных температур, при которых шихта данного химического и фракционного состава еще не подвержена спеканию. Чаще всего явление спекания гранул соответствует интервалу 700–800 °С.

Наиболее высокая температура газа-восстановителя, достигнутая в промышленных шахтных печах восстановления, составляет 950 °С. Низкая температура восстановления вызывает пониженные скорости процессов и, следовательно, снижение производительности агрегатов. Между тем, по данным фирмы ХиЛ (Мексика), каждым 7 °С газа-восстановителя соответствует прирост производительности шахтной печи в размере 1%. Это характеризует важность обсуждаемой проблемы. К сожалению, изучение процесса спекания гранул в шахтной печи начато недавно, и процесс исследован недостаточно глубоко.

Поверхность слипшихся частиц представляет собой плотную корку толщиной до 1,5–2,0 мм, состоящую преимущественно из металлического железа. Спекшихся гранул с оксидной перемычкой между ними в шахтных печах восстановления не обнаружено. Можно считать, что основные факторы, определяющие процесс спекания гранул, – это температура, механическая нагрузка на гранулу и свойства гранул (восстановимость, состав пустой породы, размер и др.).

Учитывая, что в шахтной печи восстановление рудных кусков происходит под нагрузкой, обусловленной давлением слоя вышерасположенных шихтовых материалов, наиболее вероятен механизм самопроизвольного слипания гранул при приложении извне силы, вызывающей течение вещества в приконтактной области. Термодинамическая целесообразность переноса вещества в область контактного перешейка между двумя гранулами обусловлена тем, что происходящее при этом перемещение поверхности перешейка сопровождается уменьшением общей поверхности двух гранул, следовательно, суммарной поверхностной энергии системы. При этом надо также иметь в виду, что слипание гранул сопровождается уменьшением расстояния между центрами гранул. Спекание частиц происходит в два этапа: перенос

вещества в область контакта гранул и пластическое течение вещества в приконтактной области и деформация гранул с образованием конгломерата частиц.

Следует также иметь в виду, что в слое непрерывно движущихся гранул спекание их зависит от соотношения между силами сцепления и силами обрыва. Наиболее полно процесс спекания гранул при восстановлении их в шахтной печи исследован в МИСиС Ю.С. Юсфиным, В.Р. Гребенниковым, В.В. Даньшиным. В качестве критерия для описания явления спекания приняли температуру спекания – максимально возможную температуру газа-восстановителя, при которой доля спекшихся под нагрузкой гранул равна нулю при достижении ими степени восстановления 93–95%.

Изучение аншлифов спеков гранул показало, что слипание происходит в результате спекания металлических частиц в соприкасающихся окатышах. При этом в месте контакта образуется очень плотная шейка, пористость которой на 30–50% ниже средней по окатышу. Изучение кинетики процесса спекания показало, что наиболее интенсивно процесс начинает протекать после достижения окатышами степени восстановления 70–80%. Причем возможны два механизма спекания: когда не происходит деформация окатыша и когда идет деформация, при этом резко увеличивается диаметр шейки и прочность спека.

Процесс слипания получает развитие только в том случае, если спекание окатышей идет по второму механизму, т. е. когда прикладываемая нагрузка превышает предел текучести окатыша. Очевидно, что для исключения слипания окатышей надо стремиться к тому, чтобы процесс спекания на протяжении всего времени шел только по первому механизму. Решение этой задачи возможно, когда нагрузка не превышает предела текучести. Исходя из этого, становится актуальной задача определения влияния свойств окатышей и газа-восстановителя на предел текучести окатыша. Необходимо также отметить, что предел текучести материалов существенно уменьшается с ростом температуры.

Деформация гранул может характеризоваться диаметром перешейка между гранулами x:

$$x^4 = 12DVF\tau/(kT\pi); \qquad (2.178)$$

$$x^{2(n+1)} = 4(n+1)R^2\beta(F/\pi)^n\tau, \qquad (2.179)$$

где V – атомный объем вещества; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; F – прикладываемое усилие; D – коэффициент диффузии диффундирующего вещества; τ – время контакта; R – размер гранулы; β и n – коэффициенты, связанные со свойствами и структурой кристаллического вещества.



Рис. 2.36. Зависимость влияния пористости и нагрузки на окатыши на температуру слипания при напряжении, МПа:
1 – 0,1; *2* – 0,2; *3* – 0,3

На процесс спекания гранул влияет ряд технологических факторов. На рис. 2.36 приведена связь температуры спекания с пористостью гранул. По-видимому, положительное влияние роста пористости гранул на увеличение температуры спекания и уменьшение склонности гранул к слипанию объясняется тем, что поры являются концентраторами напряжений, и увеличение их количества способствует повышению предела текучести кусков. Кроме того, с ростом пористости уменьшается число точечных контактов между веществом различных кусков.

Склонность гранул к слипанию подавляет и увеличение их размера (рис. 2.37). Во-первых, с увеличением размера уменьшается протяженность контактов между гранулами. Во-вторых, как показало изучение микроструктуры спеков, с ростом размера гранул в приконтактной области растет количество невосстановленных оксидов, препятствующих деформации гранул.

Уменьшение диаметра окатышей приводит к увеличению числа контактов между частицами шихты в единице объема, что способству-

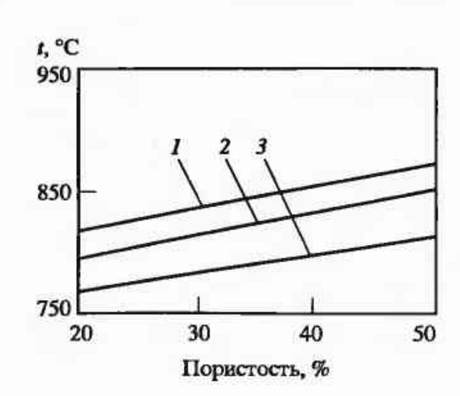


Рис. 2.37. Зависимость температуры слипания от пористости и диаметра металлизованных окатышей, мм:
1 – 20; *2* – 15; *3* – 10



Рис. 2.38. Влияние фракционного состава окисленных окатышей на их спекообразование в шахтной печи при температуре восстановительного газа, °С:

1 – 700; *2* – 720

ет усилению склонности шихты к спеканию. Установлено, что если количество фракции 9—11 мм в окисленных окатышах ОЭМК превышает 50%, то возможны затруднения схода шихты из-за кострения образовавшихся в шахтной печи спеков и остановок маятникового разгрузочного устройства (рис. 2.38).

Изучение влияния на процесс слипания нагрузки и состава окатышей (содержание пустой породы и флюса) показало, что увеличение нагрузки приводит к снижению температуры спекания, так как процесс спекания начинает преимущественно протекать по второму механизму при более низких температурах.

Ввод флюса оказывает обратное действие, позволяя существенно повысить температуру спекания. Причем уменьшение склонности гранул к спеканию наблюдается только при вводе соединений кальция и магния (рис. 2.39).

Аналогичного явления для соединений бария не обнаружено. Как показал рентгеноструктурный анализ, эффект от ввода флюса обусловлен образованием после восстановления гетерогенной структуры из металлического железа и оксидов кальция или магния, которые являются концентраторами напряжений и повышают предел текучести. Источником появления такой структуры служат ферриты кальция и магния, образующиеся в ходе окислительного обжига при окусковании концентрата. Кроме этого, надо учитывать, что в случае использования в качестве флюса карбонатов образуются дополнительные поры, которые также повышают предел текучести. Необходимо подчеркнуть, что эффект от ввода флюса определяется не степенью офлюсования, а его общим содержанием.

Наиболее эффективен ввод флюса в количестве до 5—6% (в пересчете на CaO или MgO) вне зависимости от содержания SiO_2. Эффект

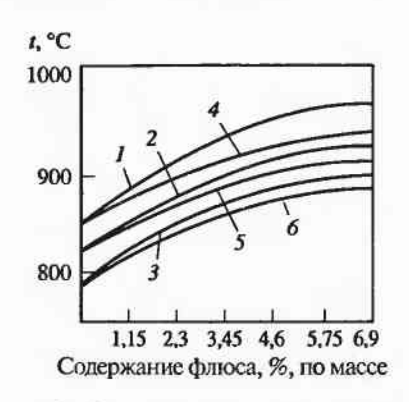


Рис. 2.39. Зависимость температуры слипания от состава пустой породы:

$CaCO_3$: диаметр окатыша 20 мм (*1*); 15 мм (*2*); 10 мм (*3*); $MgCO_3$: 20 мм (*4*); 15 мм (*5*); 10 мм (*6*)

от ввода различных флюсов падает в ряду $CaCO_3$, CaO, $MgCO_3$, MgO. Положительный эффект влияния флюса на рост температуры слипания открывает новые возможности для интенсификации процесса восстановления окатышей в шахтных печах. Использование офлюсованных окатышей позволяет поднять температуру газа-восстановителя и, следовательно, обеспечивает более высокую производительность печей, без изменения конечных свойств получаемого продукта, в первую очередь содержания углерода. Это приводит к снижению удельных капитальных затрат в цехе, а также расходов по переделу.

Офлюсование шихты имеет еще одно преимущество при металлизации гранул в шахтных печах. Очень высокое содержание железа и низкое (< 3–3,5%) содержание пустой породы в шихте создают определенные трудности при окусковании этих шихт. Так, при производстве окатышей из богатых концентратов и их окислительном обжиге в них образуется ограниченное количество расплава, оказывающего решающее влияние на горячую прочность окатышей. Снижение прочностных свойств окатышей из-за низкого содержания пустой породы вынуждает увеличить время обжига, следовательно, снизить производительность обжигового агрегата (на 10–20%). Добавление CaO (в виде известняка или извести) значительно повышает холодную и горячую прочности окатышей, что позволяет не снижать производительности обжиговых агрегатов без ухудшения свойств окатышей.

Введение CaO в виде извести вносит дополнительный положительный эффект, позволяя вывести из шихты (частично или полностью) связующее вещество – бентонит, так как известь обладает вяжущими свойствами. Вывод бентонита из шихты означает повышение в ней содержания железа (на 0,3–1%), снижение доли шлакообразующих веществ в металлизованном материале и, следовательно, снижение затрат на переработку шлака в электросталеплавильном производстве.

Содержание в шихте кислых компонентов пустой породы оказывает некоторое влияние на температуру спекания гранул, несколько ее

снижая за счет снижения контактов металл–металл при соприкосновении гранул, а также за счет роста предела текучести. Состав газа-восстановителя влияет на процесс спекания гранул косвенно, через скорость восстановления кусков и время появления на поверхности металлического железа. Сажистый углерод, который мог бы препятствовать спеканию, при степени восстановления 70–80%, необходимой для проявления спекания, в значительном количестве отсутствует. Кроме того, сажистый углерод в основном выделялся в порах гранул.

Таким образом, максимальное влияние на процесс спекания гранул оказывают доля флюса в шихте, нагрузка на гранулу, структура ее (размер и пористость). Для лебединского концентрата при прочностном определении температуры спекообразования в шахтной печи восстановления можно рекомендовать следующие эмпирические зависимости.

Для железорудного концентрата, содержащего 4,6% SiO_2,

$$T_c = 710 + 8D + 1{,}33\varepsilon + 55{,}91(CaO) - 76{,}1(CaO)F - 3{,}17(CaO)^2 - 375F. \quad (2.180)$$

Для железорудного концентрата, содержащего 0,4% SiO_2,

$$T_c = 758{,}5 + 6D + 1{,}66\varepsilon - 933F + 20(CaO) - 50(CaO)F + 1000F^2 - 2{,}5(CaO)^2, \quad (2.181)$$

где T_c – температура спекания гранул, °С (в пределах 650–1100); D – диаметр гранул, мм (10–20); ε – пористость гранул, % (20–50); (CaO) – содержание CaO в гранулах, % (0–7); F – нагрузка на гранулу, МПа (0,1–0,3).

Производительность шахтных печей зависит от температуры восстановительного газа, поэтому необходимо работать при максимально возможной температуре, которая ограничивается температурой образования спеков.

При работе на неофлюсованных окатышах ОЭМК температура начала спекообразования составляет 750–760 °С, поэтому шахтные печи работают при меньшей температуре восстановительного газа. Температурой спекообразования окатышей можно управлять за счет изменения состава и количества пустой породы, уменьшения площади контакта между кусками материала и нанесения защитного покрытия на окатыши.

Зарубежные и отечественные исследования показали, что с повышением количества пустой породы и основности окатышей образование спеков затрудняется. Сила сцепления между окатышами, как уже отмечалось, зависит от площади контакта между ними. С повышением количества пустой породы и ее основности уменьшается способность окатышей к деформациям под нагрузкой, в результате чего уменьшается площадь контакта между ними. Такие окатыши в горя-

чем состоянии под нагрузкой разрушаются на куски, а не расплющиваются.

Уменьшения площади контакта между кусками шихтовых материалов можно добиться за счет добавления руды к окатышам. Так как места контакта кусков руды между собой и с окатышами имеют малую площадь, опасность образования прочных спеков уменьшается даже при значительном повышении температуры.

Одним из путей предотвращения спекания железорудных материалов является нанесение на них покрытий, разделяющих восстановленное железо, но не влияющих отрицательно на последующий металлургический передел. Тонкая пленка может наноситься на окисленные окатыши при обрызгивании их водными растворами $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$. На ОЭМК для этой цели применяют обрызгивание окатышей меловой суспензией, что позволяет поднять температуру в шахтной печи не менее чем на 150 °С.

Исследования показали, что, применяя одновременное офлюсование лебединских окисленных окатышей доломитизированным известняком до основности 1,7 и омелование, температуру восстановительных газов можно поднять до 950–1000 °С.

2.5. Поведение вредных примесей при металлизации

В агрегатах для металлизации железорудных материалов в основном преобладает восстановительная атмосфера. В то же время в отдельных зонах конвейерных машин и вращающихся печей может быть создана и окислительная среда, которая всегда соответствует интервалу пониженных температур. В связи с этим необходимо рассмотреть поведение примесей как в восстановительной, так и в окислительной атмосфере.

К примесям чаще всего относят серу, фосфор, мышьяк, медь. Однако следует отметить, что иногда некоторые из этих элементов могут служить легирующими и придавать металлу определенные полезные свойства. Как в восстановительной, так и в окислительной атмосфере в применяемом интервале температур фосфор не удаляется из шихты и переходит в металлизованный продукт. Один из оксидов мышьяка (As_2O_3), а также AsH_3 летучи и при восстановлении могут переходить в газ, однако, как показывают многочисленные исследования, доля мышьяка, удаляемого с газом, невысока. Металлическое железо активно поглощает мышьяк, существенно снижая степень его удаления, которая, видимо, не превышает 10–20%.

Более сложным при металлизации является поведение серы. Сера попадает в восстановительный агрегат с железорудным материалом и (если оно используется) с твердым восстановителем в виде, главным образом, сульфидов железа и органической среды. Среди сульфидов железа наиболее часто встречающимися соединениями серы являются пирит или марказит (FeS_2) и пирротин (FeS_{1+x}). Троилит (FeS) в свободном состоянии в природе практически не встречается. При нагреве пирит диссоциирует на свободную серу и твердый раствор серы в троилите. В окислительной атмосфере, начиная с 300–400 °С, пирит переходит в оксиды серы. Ниже 600–650 °С, когда упругость паров серы невелика, превращение идет по схеме

$$2FeS_2 + 5{,}5O_2 = Fe_2O_3 + 4SO_2. \quad (2.182)$$

Выше 600–650 °С одновременно идут процессы диссоциации пирита и горения пирротина:

$$FeS_2 = FeS + 0{,}5S_2; \qquad 0{,}5S_2 + O_2 = SO_2;$$

$$2FeS + 3{,}5O_2 = Fe_2O_3 + 2SO_2. \quad (2.183)$$

Термодинамические расчеты свидетельствуют о том, что сера в газе находится в виде SO_2 и SO_3, причем в спае 1000 °С почти 95% S находится в виде SO_2, а ниже 600 °С в газе много SO_3.

Механизм окисления пирита до конца не выяснен. По оксидной теории первоначальными продуктами окисления пирита являются оксиды, которые, сульфатизируясь посредством SO_2, переходят в сульфаты. По сульфатной теории сначала образуются сульфаты, которые, реагируя с остаточным сульфидом, переходят в оксид железа и сернистый ангидрид. Однако следует иметь в виду возможности обоих механизмов, поэтому полагают, что происходит образование промежуточных метастабильных комплексов типа оксида серы при хемосорбции кислорода на поверхности сульфида. При низких температурах и высоком содержании кислорода в газовой фазе в качестве первичного продукта получается сульфат, при высоких температурах – оксид.

В восстановительной атмосфере при использовании углерод- и водородсодержащих восстановителей сера, переходя в газ, может находиться в свободном состоянии в виде S и S_2 и в составе соединений: CS, CS_2, COS, H_2S, HS, а в окислительной атмосфере – в виде SO, SO_2 и SO_3.

В. Гедройц одним из первых обратил внимание на то, что в присутствии извести сера из газовой фазы активно поглощается шихтой. В других исследованиях было показано, что диоксид серы и газообразная сера могут поглощаться оксидами железа, кальция, магния, фер-

ритами и силикатами кальция и другими соединениями с образованием трудноразлагаемых сульфатов. При металлизации офлюсованных окатышей, изготовленных из сернистых концентратов, сера находится в основном в виде сульфатов. Приводимые отдельными специалистами температуры начала разложения сульфатов сильно различаются: 480–510 °С для $FeSO_4$; 940–970 °С для $MgSO_4$; 960–1200 °С для $CaSO_4$.

Наиболее устойчивым соединением среди перечисленных является сульфат кальция. По данным А.Д. Маркова, при 1360 °С за 20 мин разлагается лишь половина сульфата. И.А. Копырин и Ю.М. Борц полагают, что при 1100–1300 °С в отсутствие оксидов железа, кремния и алюминия сульфат кальция не разлагается совсем. Однако все эти рассуждения относятся к окислительным условиям. При восстановительном характере газовой среды реакция разложения сульфата $CaSO_4 = CaO + SO_2 + 0{,}5O_2$ должна иметь большее развитие. В этом случае общий итог десульфурации связан с величинами скоростей реакций металлизации железа и разложения сульфата. Первые порции металлического железа активно поглощают серу. Учитывая, что разложение сульфата кальция протекает при повышенных температурах, при проведении восстановления в шахтных печах, где верхний уровень температур процесса ограничен, а также на основе практических данных следует заключить, что приблизительно 70% всей поступающей серы переходит в конечный продукт.

В связи с вышеизложенным железорудный материал, подвергаемый металлизации в шахтных печах, должен иметь строгие ограничения по содержанию серы (как и по фосфору, меди и мышьяку). При проведении металлизации в других агрегатах (конвейерная машина, вращающаяся печь) возникают условия, позволяющие в значительной степени снизить содержание серы в металлизованном продукте. К ним следует прежде всего отнести более высокие температуры процесса, возможность создания в отдельных зонах окислительной атмосферы, а также использование флюса для поглощения серы.

В этих агрегатах, как правило, применяется твердый восстановитель, который является основным поставщиком серы. В различных твердых топливах содержится 0,5–2,0%S. При металлизации рудоугольных окатышей удаление серы составляет 10–60%. Удаление серы при высоком и низком ее содержании в рудоугольных окатышах происходит неодинаково. Так, с повышением температуры восстановительного обжига степень удаления серы из высокосернистых окатышей снижается, а из низкосернистых возрастает. Из высокосернистых (0,6% S) рудоугольных окатышей по сравнению с низкосернистыми (0,12% S) удаляется меньшее относительное и большее абсолютное количество серы. Это объясняют тем, что при низком содержании сера

успевает до образования металлического железа перейти в газ в основном в зоне подогрева.

Рост размера окатыша в любом случае приводит к замедлению газификации серы и снижению конечной степени ее удаления.

2.6. Особенности газодинамики при металлизации

Большое значение для эффективного хода процесса восстановления в агрегатах шахтного типа имеют показатели движения газового потока сквозь слой шихтовых материалов, так как технико-экономические характеристики восстановления во многом зависят от скорости и полноты протекания химических реакций, а также теплообмена. Равномерное омывание кусков шихты газом-восстановителем создает лучшие возможности для достижения более высоких показателей.

Количество газа, подаваемого в шахтный агрегат, не может быть бесконечно увеличено, так как сначала резко увеличиваются потери напора и, следовательно, совершаемая работа уплотнения, а затем слой шихты перестает быть стабильным и превращается в кипящий. При еще более высокой скорости слой может быть частично выдут из агрегата.

2.6.1. Движение газа в слое кусков равного размера

При восстановлении железорудных окатышей слой шихтовых материалов состоит из шаров близкого размера. Допущение о том, что куски шихты представляют собой шары равного диаметра, позволяет существенно упростить математические зависимости. При небольших скоростях газа в слое между кусками шихты устанавливается ламинарное движение газа, при более высоких скоростях происходит постепенный переход в область турбулентного движения.

На основе многочисленных экспериментальных работ получена математическая формула, устанавливающая универсальную связь сопротивления газовому потоку и свойств газа и шихты для ламинарного и турбулентного режимов. Для получения этой зависимости использованы критерии сопротивления (ψ) и Рейнольдса (*Re*):

$$\Psi = \frac{\Delta P d g \Phi}{H \rho u^2} \cdot \frac{\varepsilon^3}{1-\varepsilon}; \; Re = \frac{u d \rho \Phi}{\eta (1-\varepsilon)}, \tag{2.184}$$

где d – диаметр куска шихты, м; ΔP – потеря напора слоя, Па; ε – порозность (отношение объема пустот в слое к объему всего слоя), м^3 /м^3;

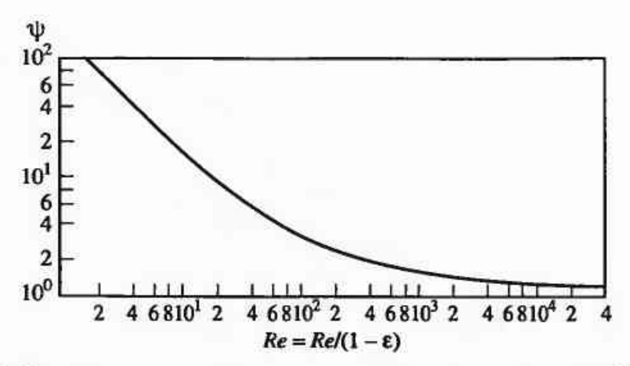


Рис. 2.40. Зависимость критерия сопротивления от критерия Рейнольдса

H – высота слоя, м; ρ – плотность газа, кг/м^3; η – динамическая вязкость газа, кг/(м·с); u – скорость газа, отнесенная ко всей площади поперечного сечения слоя, м/с; g – ускорение свободного падения, м/с^2; Φ – коэффициент формы, равный 1,0 для шаров и 0,6–1,0 для тел другой формы.

Данное выражение для критерия Рейнольдса отличается от формулы (2.51): в него введены величины Φ и $(1 - \varepsilon)$, так как скорость газа относится не к живому, а ко всему сечению слоя.

Математическая зависимость записывается в виде $\psi = f(Re)$. По данным Г. Брауэра, эта связь имеет вид (рис. 2.40)

$$\psi = 160Re^{-1} + 3{,}1Re^{-0{,}1}. \qquad (2.185)$$

По данным С. Эгона,

$$\psi = 150Re^{-1} + 1{,}75. \qquad (2.186)$$

Статистическая природа констант, входящих в уравнения (2.185) и (2.186), проявляется в некоторых колебаниях их значений, но принципиальная сущность коэффициента сопротивления, отражающая влияние соотношения сил инерции и сил трения, остается неизменной.

При небольших значениях критерия Рейнольдса ($Re < 10$, ламинарная область) первое слагаемое в обеих формулах имеет большее значение, при высоких значениях критерия Рейнольдса ($Re > 1000$, турбулентная область) оно превышает второе слагаемое. При очень больших значениях критерия Рейнольдса первый член уравнений (2.185) и (2.186) становится пренебрежимо малым, при этом стабилизируется коэффициент сопротивления.

Уравнениями (2.185) и (2.186) удобно пользоваться для определения потерь напора в шахтных печах.

Пример. В цилиндрической шахте диаметром 1 и высотой 5 м восстанавливаются окатыши размером 0,02 м. Восстановителем является

водород, который подают при нормальном давлении в количестве 2500 м^3/ч, температура восстановления 600 °С. Определить потерю напора в слое.

Решение. Скорость газа в расчете на полное сечение слоя

$$u = \frac{2500}{3600} \cdot \frac{873}{273} \cdot \frac{1}{\pi \cdot 0{,}5^2} = 2{,}83 \text{ м/с}.$$

При 600 °С для водорода $\rho = 0{,}028$ кг/м^3, $\eta = 1{,}83 \cdot 10^{-5}$ кг/(м·с). Порозность слоя определяют экспериментально или по формуле (2.184). Принимаем $\varepsilon = 0{,}37$; коэффициент формы $\Phi = 1$, тогда

$$Re = \frac{0{,}028 \cdot 2{,}83 \cdot 0{,}02}{1{,}83 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}62} = 138.$$

По уравнению (2.185) $\psi = 3{,}055$; из уравнения (2.184) $\Delta p = 215{,}9$ кг/м^2 ~ ~ 2,1 кПа; следовательно, потеря давления в слое относительно мала.

Максимальным расходом газа для шахтной печи будет тот, при котором движение шихты вниз прекратится и она подвиснет. Это произойдет в том случае, когда растущая по квадратичному закону потеря давления газа в слое станет равной массе столба материалов, отнесенной к единице сечения:

$$\Delta p = H(1 - \varepsilon)\rho_{тв} g, \tag{2.187}$$

где $\rho_{тв}$ — насыпная плотность частиц шихты, кг/м^3.

В этом случае спокойный слой материала теряет свою стабильность и при дальнейшем небольшом повышении скорости газа переходит в состояние кипящего слоя.

Комбинируя уравнения (2.187), (2.184) и (2.185), можно получить для турбулентной области критическую скорость газа, при которой слой теряет стабильность и начинается кипение:

$$u_{кр} = \frac{0{,}54(\rho_{тв} g \varepsilon^3)^{0{,}526}}{[(1-\varepsilon)\eta]^{0{,}526}} \frac{(d\Phi)^{0{,}579}}{\rho^{0{,}473}}. \tag{2.188}$$

Уравнение (2.188) позволяет также оценить влияние повышения давления на количество газа, фильтрующего слой. Из входящих в уравнение (2.188) величин с изменением давления меняется плотность газа: $\rho \sim p$.

Тогда с учетом $u \sim 1/\rho^{0{,}473}$ критическая скорость и количество проходящего сквозь слой газа изменяются следующим образом ($u_{кр}$ и v_0— критическая скорость и расход газа при $p = 98$ кПа):

p, кПа	98	196	392
$u_{кр}/u_{кр_0}$	1	0,72	0,52
v/v_0	1	1,44	2,08

При повышении давления максимально возможная скорость падает, поэтому увеличение давления в 2 раза позволяет при прочих равных условиях увеличить на 44% количество проходящего газа.

В приведенных формулах для потери давления особое место занимает порозность слоя. В уравнение (2.184) этот показатель входит в третьей степени. Даже небольшие изменения порозности приводят к значительному колебанию комплекса $(1 - \varepsilon)/\varepsilon^3$ и отражаются на общих результатах расчета потери давления.

Величина порозности слоя, составленного из шаров равного диаметра, зависит от взаимного расположения частиц. Поскольку диаметр всех шаров одинаков, то расстояние между центрами двух соприкасающихся шаров равно сумме их радиусов, т. е. диаметру. Расположение шаров в слое колеблется между двумя крайними положениями, из которых одно соответствует теснейшему расположению шаров (ромбическая укладка), а другое – наиболее свободному расположению при условии взаимного соприкосновения (кубическая укладка).

В этом случае по формуле Слихтера

$$\varepsilon = 1 - \frac{\pi}{6(1-\cos\Theta)\sqrt{1+2\cos\Theta}}. \qquad (2.189)$$

В частном случае, когда $\Theta = 90°$ (кубическая укладка), $\varepsilon = 0{,}476$. Подставляя в формулу (2.189) cos 60°, получаем второе крайнее значение порозности, отвечающее наиболее плотной укладке шаров, равное 0,259.

Таким образом, теоретическая порозность слоя из шаров одного радиуса колеблется в пределах $0{,}259 < \varepsilon < 0{,}476$. Из формулы (2.189) следует также, что порозность слоя, составленного из одинаковых шарообразных частиц, не зависит от их диаметра, а связана только с их относительным взаимным расположением (угол θ).

2.6.2. Движение газа в слое кусков разного размера

Известно, что слои с различными размерами кусков нельзя характеризовать средним арифметическим диаметром куска. В многокомпонентном слое промежутки между крупными кусками могут быть заполнены более мелкими. В этом случае порозность может оказаться ниже ее значения для самой плотной укладки в условиях однокомпонентной фракции, что сильно снижает газопроницаемость слоя. Ре-

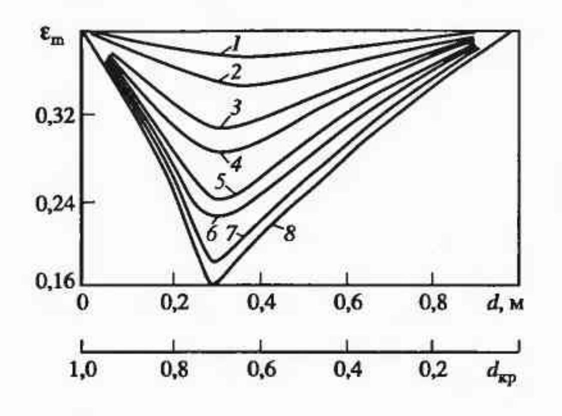


Рис. 2.41. Зависимость порозности смеси из кусков двух размеров от доли фракции при $d_м/d_{кр}$:
1 – 0,5; *2* – 0,4; *3* – 0,3; *4* – 0,2; *5* – 0,1; *6* – 0,05; *7* – 0,02; *8* – 0

зультаты замера сопротивления проходу газа выполнены Р. Ешаром и приведены в табл. 2.9 и на рис. 2.41. Эквивалентный диаметр куска рассчитывали по формуле

$$d_{экв} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{n} (c_i / d_i)}, \tag{2.190}$$

где d_i – диаметр куска i-й фракции; c_i – объемная доля i-й фракции.

Характер кривых на рис. 2.41 показывает, что по мере уменьшения количества крупных кусков мелочь сначала заполняет объемы межкусковых промежутков. При этом порозность слоя уменьшается, а насыпная плотность материала увеличивается.

В случае, когда все резервы размещения мелочи в объеме межкусковых промежутков будут исчерпаны, мелкие частицы заменяют крупные куски. При этом часть объема, занятого сплошным материалом, замещается материалом более мелким, но имеющим промежутки между кусками, поэтому порозность должна снова возрастать. Если исходный материал представлен мелкими частицами и в него добавляют крупные куски, то ход рассуждений идет в обратном порядке.

Таким образом, только в первый момент добавления как более мелкого, так и более крупного материала к слою ухудшается его структура, снижается порозность и растет сопротивление газовому потоку.

Порозность слоя значительно зависит от соотношения размеров кусков (см. рис. 2.41). Уже при небольших долях мелких частиц потеря напора Δp заметно увеличивается. При содержании 10% мелких частиц, по расчету Ешара, наблюдается 3–5-кратное увеличение потери напора при том же количестве газа. В действительности же при загрузке в восстановительный агрегат мелкие частицы никогда не распределяются равномерно, они скапливаются в определенных участках и снижают газопроницаемость иногда в десятки раз. Другие участки, бо-

Таблица 2.9

Порозность слоев из шаров разного размера

Диаметр шаров, мм	Объемная доля фракции	Эквивалентный диаметр шара, мм	Высота слоя, мм	ε	Диаметр шаров, мм	Объемная доля фракции	Эквивалентный диаметр шара, мм	Высота слоя, мм	ε
10	0,50	13,2	753	0,362	20	0,31	41,5	1000	0,312
20	0,50				80	0,69			
30	0,51	46,9	1000	0,372	2	0,65	3,2	493	0,313
80	0,49				30	0,35			
10	0,36	22,6	1000	0,263	2	0,28	6,6	500	0,202
80	0,64				30	0,72			
10	0,65	14,3	1000	0,319	2	0,31	6,5	500	0,195
80	0,35				80	0,69			

лее или менее свободные от мелочи (каналы), имеют более высокую газопроницаемость. Это вызывает большую неравномерность распределения газа.

Приведенные рассуждения объясняют требования по возможности более полно освобождать шихту в шахтных печах от мелочи.

По Ешару, для многокомпонентного слоя выражение (2.185) превращается в

$$\psi = (160Re^{-1} + 3{,}1Re^{-0{,}1})(\varepsilon_м/\varepsilon_{см})^{0{,}75}, \qquad (2.191)$$

где $\varepsilon_м$ – порозность фракции с минимальным размером кусков; $\varepsilon_{см}$ – порозность смеси.

Все приведенные рассуждения относятся, как правило, к слоям из шаров двух размеров. На практике часто используют смесь кусков неправильной формы. Полагают, что при этом можно использовать выражения (2.185) и (2.186), если вместо диаметра шара представить гидравлический диаметр $d = 6/F$, где F – средняя удельная поверхность частиц слоя, см^2/см^3.

Практика работы восстановительных агрегатов с шихтой, частицы которой резко отличаются по размеру (например, доменная печь), показала, что действительная зависимость порозности слоя намного сложнее и отличается от приведенной на рис. 2.41. Так, для кокса и агломерата увеличение размера кусков вызывает рост порозности слоя. Можно предположить, что в большей мере сказывается неправильная форма кусков шихты. Эта неправильная форма присуща агломерату, порозность которого в насыпном слое с увеличением размера куска растет быстрее, чем порозность кокса.

Объем межкусковых промежутков кокса ($V_к$, м^3/т кокса) является функцией размера кусков этого материала (d, см):

$$V_к = 0{,}008d^2 + 0{,}9. \qquad (2.192)$$

Для агломерата выражение приобретает несколько иной вид:

$$V_а = 0{,}003d^2 + 0{,}006d + 0{,}31. \qquad (2.193)$$

2.7. Особенности теплообмена при металлизации

Распределение температур в слое материалов, подвергающихся восстановлению, является важнейшим фактором, определяющим развитие и скорость процессов восстановления. В свою очередь, температурное поле в неподвижном или движущемся слое материалов зависит от теплообмена между газом-теплоносителем и шихтовыми материалами. Несмотря на то что в восстановительных агрегатах можно использовать различные виды топлива (твердое, жидкое, газообразное), носителем тепла является образующийся при сжигании топлива газ, а поглотители тепла – твердые или жидкие материалы. Теплоноситель подается, как правило, в выходную зону восстановительного агрегата, но тепло не может быть использовано полностью только материалами, находящимися в этой последней стадии обработки. Значительная часть тепла переносится в зоны, соответствующие протеканию начальных стадий процесса, что приводит к росту степени использования тепла в агрегате.

Теплопередача в слое кусковых материалов – сложное явление. Нагрев твердых тел осуществляется, главным образом, конвекцией и теплопроводностью. При получении твердых продуктов восстановления излучение, видимо, не играет какой-либо заметной роли. Основным типом теплопередачи от газа к материалам является конвекция. Теплопроводностью передается тепло при прогреве кусков от поверхности к центру, поэтому, чем меньше размер куска шихты, тем меньшее значение имеет теплопроводность в процессе теплообмена, и наоборот.

Теплопередача в слое кусковых материалов характеризуется следующими тремя особенностями:

- температура на поверхности кускового материала, составляющего слой, определяется не только передачей тепла от газа к слою (внешний теплообмен), но и отводом тепла внутрь куска (внутренний теплообмен);
- внешняя передача тепла при температурах шахтных печей осуществляется теплопроводностью, конвекцией и излучением; внутренняя передача тепла зависит от размера куска, его теплопроводности и формы;

- формы кусков реальных материалов и характер каналов для прохода газов различны, что невозможно описать уравнениями.

Не все из перечисленных факторов одинаково воздействуют на теплообмен. В некоторых случаях можно исключить один или несколько факторов, что значительно облегчает решение задачи.

Для слоя, состоящего из кусков, имеющих правильную форму шара, можно пренебрегать теплообменом и теплопроводностью между отдельными кусками. Такой слой можно назвать идеальным. В практике он не встречается. В реальном слое некоторые куски касаются друг друга, и теплообмен происходит способом теплопроводности. Однако количество тепла, передаваемого слою теплопроводностью, в общем тепловом балансе составляет незначительную долю, которой можно пренебречь.

Внешний теплообмен в слое складывается, главным образом, из передачи тепла от одной частицы слоя к другой и от газа конвекцией и излучением. Роль излучения газа при нагреве слоя невелика, так как размеры каналов между кусками небольшие, а концентрации трехатомных газов также невелики. В связи с этим основным типом теплопередачи от газа к материалам в зоне умеренных температур при процессах металлизации является конвекция.

При нормальном ходе шахтной печи шихта опускается вниз, навстречу газам, почти с одинаковой скоростью. В каждом горизонте устанавливаются постоянные температуры газов и шихты, не зависящие от времени, что характерно для нагрева в противотоке. Следовательно, температуры газа и кусков шихты однозначно определяются высотой их положения (H). Можно считать, что температура газа $t_г = f_Н$, а температура шихты $t_ш = \varphi_{(Н)}$. При переходе ко времени

$$H = v_м\tau, \tag{2.194}$$

где $v_м$ – скорость движения материалов, м/с, или, по Б.И. Китаеву, объемное напряжение сечения шахты, м^3/(м^2·ч).

Для определения температуры поднимающегося потока газов и температуры опускающегося слоя шихты необходимо знать водяные эквиваленты этих потоков.

Водяным эквивалентом газа (или шихты) называют произведение массы или объема часового расхода потока газа (шихты) на удельную теплоемкость вещества потока:

$$W = gC, \tag{2.195}$$

где g – массовый или объемный расход потока газа шихты, кг/ч (м^3/ч); C – удельная теплоемкость вещества потока, Дж/(моль·К).

Водяной эквивалент потока показывает, какое количество тепла необходимо затратить для того, чтобы изменить температуру данного

потока на 1 °С. Для теплопередачи конвекцией

$$g_ш C_ш dt = \alpha_F(t_г - t_ш)Fd\tau, \quad (2.196)$$

где $g_ш$ – количество материала шихты, кг; $C_ш$ – удельная теплоемкость шихты, Дж/(моль·К); $t_г$ и $t_ш$ – температура соответственно газа и шихты, °С; α_F – коэффициент теплопередачи конвекцией, Вт/(м^2·с·°С); F – поверхность материалов, м^2; τ – время, с.

Тогда для конечной температуры газа ($t_к$)

$$t_г - t_ш = t_к\left\{\exp\left[-\frac{\alpha_F F}{g_ш C_ш}\left(1 - \frac{g_ш C_ш}{g_г C_г}\right)\tau\right]\right\}, \quad (2.197)$$

где $g_г$ – количество газа, м^3; $C_г$ – теплоемкость газа, Дж/(моль·К).

В отличие от простого нагрева в шахтной печи происходят различные реакции, а также имеют место тепловые потери.

Для учета этих явлений Б.И. Китаев ввел понятие *кажущейся удельной теплоемкости,* под которой понимают количество тепла, необходимое для охлаждения или нагрева единицы потока вещества на 1 °С при протекании в потоке необходимых для нормального ведения плавки превращений и с учетом потерь.

При использовании понятия обычной теплоемкости

$$g_г C_г dt_г = g_ш C_ш dt_ш + (q_р + q_п)d\tau, \quad (2.198)$$

где q_p – тепловые эффекты физических и химических процессов, Вт/ч; $q_п$ – тепловые потери на данном горизонте печи, Вт/ч.

После ввода в уравнение значения теплот реакций и потерь получили значения кажущихся водяных эквивалентов ($W'_ш$ и $W'_г$):

$$W_г dt_г = W_ш dt_ш + (q_p + q_п)d\tau;$$

$$W'_г dt_г = W'_ш dt_ш;$$

$$W'_ш = W_ш\left(1 + \frac{q_р}{W_ш(dt_ш/d\tau)}\right);\ W'_г = W_г\left(1 + \frac{q_п}{W_г(dt_г/d\tau)}\right). \quad (2.199)$$

В дальнейшем для простоты вместо показателя W' использовали показатель W. Из основного уравнения теплообмена

$$W_г(t_г^{нач} - t_г^{кон}) = W_ш(t_ш^{кон} - t_ш^{нач}) \quad (2.200)$$

следует, что эффективность теплообмена зависит от отношения водяных эквивалентов $m = W_ш/W_г$. В шахтной печи могут быть одна или две зоны: $m < 1$ и $m > 1$.

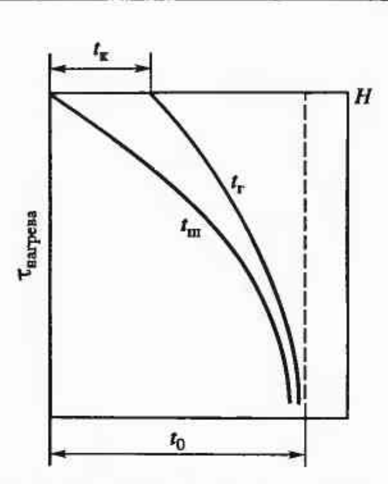


Рис. 2.42. Изменение температуры газа и шихты в верхней зоне шахтной печи

Рассмотрим случай, когда $m < 1$ и $W_г > W_ш$. На рис. 2.42 показано изменение температуры газа $t_г$ и шихты $t_ш$ во времени или по высоте печи. В результате теплообмена температура шихты почти достигает начальной температуры газотеплоносителя t_0, конечная температура которого на выходе из теплообменника $t_к$. Даже при бесконечно высокой шахте и без учета потерь газ не может отдать шихте все свое тепло; избыточная температура колошника неизбежна.

Для бесконечно теплопроводных кусков

$$\frac{t_ш}{t_0} = 1 - \exp\left[-\frac{\alpha_F F V_ш}{W_ш}\left(1 - \frac{W_ш}{W_г}\right)\tau\right], \tag{2.201}$$

где $V_ш$ – объем материала, м^3; F – поверхность кусков, м^2/м^3; $t_ш$ – температура материала при выходе из теплообменника, °С; t_0 – температура газа на входе в теплообменник, °С.

При $\tau = \infty$ $t_ш = t_0$ и $t_к = t_0[1 - (W_ш/W_г)]$. Поскольку контактная поверхность в слое неизвестна, удобно вместо α_F пользоваться α_V, где $\alpha_V = \alpha_{FF}$. Тогда

$$t_ш = t_0\left\{1 - \exp\left[-\frac{\alpha_V V_ш}{W_ш}\left(1 - \frac{W_ш}{W_г}\right)\tau\right]\right\}. \tag{2.202}$$

Если учесть, что $\rho_{нас}$ – насыпная плотность, причем $\rho_{нас} = \rho_ш(1 - \varepsilon)$, $\rho_ш$ – истинная плотность материала, а ε – порозность, то

$$t_ш = t_0\left\{1 - \exp\left[-\frac{\alpha_V \tau}{C_ш \rho_ш}\left(1 - \frac{W_ш}{W_г}\right)\right]\right\}. \tag{2.203}$$

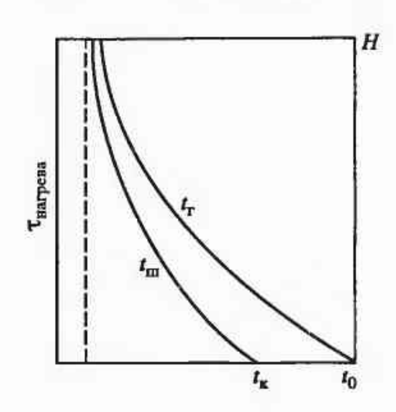


Рис. 2.43. Изменение температуры газа и шихты в нижней зоне шахтной печи

Обьемная теплоемкость слоя $C^*_ш = C_ш\rho_{нас}$, а $\tau = H/V_м$, тогда

$$t_ш = t_0\left\{1-\exp\left(\frac{\alpha_V[1-(W_ш/W_г)]H}{C^*_ш V_м}\right)\right\}. \qquad (2.204)$$

Практически нагрев считается законченным, когда $t_ш = 0{,}95t_г$. В этом случае высота этой ступени теплообмена:

$$H = \frac{3\rho_м C^*_ш}{\alpha_V[1-(W_ш/W_г)]}. \qquad (2.205)$$

В случае, когда $m > 1$ и $W_г < W_ш$, газы все свое тепло отдадут шихте и охладятся до температуры поступающего в зону материала, но этого тепла не хватит, чтобы нагреть шихту до начальной температуры газов (рис. 2.43). С течением времени разность температур шихты и газа не уменьшится, а возрастет, и тем значительнее, чем больше $W_ш/W_г$. Температура газа в ходе теплообмена

$$\Theta_г = \frac{t^{нач} - t_г}{t_г^{нач} - t_ш^{нач}} = 1-\exp\left[-\frac{\alpha_V\left(\frac{W_ш}{W_г}-1\right)}{W_ш\rho_ш(1-\varepsilon)}\tau\right]. \qquad (2.206)$$

Температуру шихты можно определить из выражения

$$\Theta_ш = \frac{t_0 - t_ш}{t_0 - t_н} = 1-\left(\frac{W_г}{W_ш}\right)(1-\Theta_г), \qquad (2.207)$$

где t_0 – начальная температура газа, °C; $t_н$ и $t_ш$ – начальная и конечная температура материала, °C.

Конечная температура шихты

$$t_ш = t_0 \frac{W_г}{W_ш} + t_н\left(1 - \frac{W_г}{W_ш}\right). \qquad (2.208)$$

Высота нижней ступени теплообмена

$$H = \frac{3V_м C_ш \rho_ш (1-\varepsilon)}{\alpha_V\left(\frac{W_ш}{W_г} - 1\right)}. \qquad (2.209)$$

Вышеприведенные формулы относятся к кускам с бесконечной теплопроводностью. Для реального куска эти уравнения справедливы, если удастся определить величину внутреннего теплового сопротивления кусков. Тогда коэффициент теплоотдачи (α) должен иметь значение суммарного коэффициента теплоотдачи.

По Б.И. Китаеву, для шарообразных кусков

$$t_ш/t_0 = 1 - \exp\left[-\frac{\alpha_F F V_ш}{W_ш}\left(1 - \frac{W_ш}{W_г}\right)\frac{\tau_\lambda}{1-(\alpha_F R/5\lambda)}\right], \qquad (2.210)$$

где τ_λ – время нагрева куска; R – размер куска; λ – теплопроводность куска.

Величина $\dfrac{\alpha_F}{1+(\alpha_F R/5\lambda)}$ является суммарным коэффициентом теплоотдачи. В этом случае $1/\alpha_\Sigma = (1/\alpha_F) + (R/5\lambda)$, где первое слагаемое характеризует внешний, а второе – внутренний теплообмен. При малой теплопроводности кусков нагрев лимитируется внутренним теплообменом, а при высокой – внешним. Обычно величину определяют опытным путем.

Современная теория теплообмена в шахтных печах создана Б.И. Китаевым и его учениками. Согласно этой теории, в высокотемпературной шахтной печи существуют две ступени теплообмена (верхняя и нижняя). Для верхней зоны $W_г > W_ш$, т. е. газ несет всегда больше тепла, чем может принять шихта, поэтому температура колошникового газа не может быть равна температуре окружающей среды.

Рассматривая нагрев единичного куска, руководствуемся следующими соображениями. Коэффициент теплопередачи α показывает, какое количество тепла обменивается между газом и поверхностью твердой среды при разнице температур 1 °C. В результате для теплового потока

$$I_a = \alpha(\nu - T), \qquad (2.211)$$

где ν – температура газа; T – температура поверхности твердого тела.

Используя коэффициент теплопроводности газа ($\lambda_г$) и характеристический размер d (для твердого тела), получают критерий Нуссельта:

$$Nu = \alpha d/\lambda_г, \qquad (2.212)$$

где α – коэффициент теплопередачи, Дж/(м²·с·°С); $\lambda_г$ – коэффициент теплопроводности, Дж/(м·с·°С).

Как и аналогичный для массообмена критерий Шервуда, уравнение (2.56), критерий Нуссельта зависит от значения критерия Рейнольдса.

Критерий Нуссельта можно определить, используя критерий Прандтля:

$$\mathrm{Pr} = \nu/a; \qquad (2.213)$$

$$a = \lambda_г/C_p, \qquad (2.214)$$

где ν – кинетическая вязкость газа, м²/с; C_p – удельная теплоемкость при постоянном давлении, Дж/(м³·°С); a – температуропроводность, м²/с.

Полученное уравнение является аналогом критерия Шмидта для массообмена. Согласно кинетической теории газов,

$$\lambda_г/(\nu C_V) = a/\nu = C_p/C_V = Pr^{-1}\,(C_p/C_V), \qquad (2.215)$$

где C_V – удельная теплоемкость газа при постоянном объеме, Дж/(м³·°С); она должна быть постоянной и для одноатомного газа равной 1,8.

Частное C_p/C_V зависит от строения и числа атомов молекулы газа. Для одноатомного газа оно составляет 1,66, для двухатомного 1,4 и для трехатомного 1,3. Для свободно обтекаемого отдельного тела

$$Nu = C + C' Re^m Pr^{1/3}. \qquad (2.216)$$

Для свободно обтекаемого воздухом металлического шара при $Re > 100$

$$Nu \approx 0{,}37 Re^{0{,}6}. \qquad (2.217)$$

Учитывая близость значений критерия Прандтля для воздуха и колошникового газа, этой формулой можно пользоваться при восстановлении оксидов смесью CO и CO_2. Для сыпучего слоя можно использовать подобные критерии, используя понятие порозности ε.

При небольших скоростях газового потока в пустотах между кусками некоторая часть тепла переносится способом естественной конвек-

ции. Эти соотношения имеют значения для вращающихся печей и оцениваются *критерием Грасгофа*:

$$Gr = \frac{g(d/2)^3 \Delta T}{\nu^2 T}, \tag{2.218}$$

где ΔT – разность температур между поверхностью сыпучего слоя и газом; T – абсолютная средняя температура между поверхностью сыпучего слоя и газом, K; g – гравитационная постоянная, м/с^2.

Для фильтруемого газом слоя, когда $Pr = 0{,}7$ и невелики значения критерия Грасгофа, при равном размере кусков

$$Nu' = 2\varepsilon/(1-\varepsilon) + Re^{0{,}5} + 0{,}005Re', \tag{2.219}$$

где $Nu = Nu\,\varepsilon/(1-\varepsilon)$; $Re' = Re/(1-\varepsilon)$.

Формулу (2.217) можно использовать и для слоя кусков, неравных по размеру, вводя в выражения для Re и Nu значения эквивалентного диаметра:

$$d = \frac{1}{\sum_{i=1}^{n}(c_i/d_i)},$$

где d_i и c_i – диаметр и объемная доля i-й фракции.

Можно полагать, что формулы, выведенные для тонких кусков, будут справедливы и для реального нагрева массивных кусков при условии, что удастся определить величину внутреннего теплового сопротивления кусков, проявляющегося в процессе их нагрева, и его влияние на распределение температур в слое. Тогда коэффициенту теплоотдачи α можно будет дать значение итогового или суммарного коэффициента теплопередачи.

Для противотока показано, что в тех случаях, когда *критерий Био*

$$Bi = \alpha_F R/\lambda \tag{2.220}$$

был равен трем, время нагрева τ_λ плиты увеличивалось в 2 раза по сравнению со временем нагрева τ_λ (расчетным) тонкой плиты (бесконечной теплопроводности) при том же коэффициенте теплопередачи и той же толщине плиты, т. е. $\tau_\lambda/\tau_{\lambda=\infty} = 2$.

Такая простая закономерность в дальнейшем сохранялась: при $Bi = 6$ время удлинялось в 3 раза, при $Bi = 9$ – в 4 раза и т. д. Когда полученные закономерности были нанесены на график, обнаружили простую линейную зависимость между удлинением времени $\tau_\lambda/\tau_{\lambda=\infty}$ и критерием Био.

Найденную закономерность для шара выражают формулой

$$\tau_\lambda/\tau_{\lambda=\infty} = 1 + \alpha_F R/(5\lambda). \tag{2.221}$$

На основе этой формулы, подставив в формулу

$$t_{ш}/t_0 = 1 - \exp\left[-\frac{\alpha_F F V_{ш}}{W_{ш}}\left(1 - \frac{W_{ш}}{W_г}\right)\tau\right] \tag{2.222}$$

вместо значения $\tau_{\lambda=\infty}$ действительное время нагрева реального шара

$$\tau = \tau_{\lambda=\infty} = \tau_\lambda \frac{1}{1 + \alpha_F R/(5\lambda)}, \tag{2.223}$$

получим

$$t_{ш}/t_0 = 1 - \exp\left[-\frac{\alpha_F F V_{ш}}{W_{ш}}\left(1 - \frac{W_{ш}}{W_г}\right)\frac{\tau_\lambda}{1 + \alpha_F R/(5\lambda)}\right], \tag{2.224}$$

т. е. получили иным путем формулу (2.210).

По этой формуле можно вести расчет теплообмена в шахтной печи. Для уяснения связей физического характера выделим в уравнении комплекс

$$\frac{\alpha_F}{1 + \alpha_F R/(5\lambda)}. \tag{2.225}$$

Этот комплекс имеет размерность коэффициента теплопередачи, поэтому его называют *суммарным коэффициентом теплопередачи* α_Σ, поскольку он суммирует действие внешнего и внутреннего тепловых сопротивлений. Предположим, что

$$\alpha_\Sigma = \frac{\alpha_F}{1 + \dfrac{\alpha_F R}{5\lambda}} \tag{2.226}$$

и выразим эту формулу через тепловые сопротивления:

$$1/\alpha_\Sigma = 1/\alpha_F + R/(5\lambda), \tag{2.227}$$

где α_Σ и α_F – относятся к 1 м^2.

Согласно последнему выражению, общее тепловое сопротивление увеличивается для шара на 1/5 его внутреннего теплового сопротивления. Приведенную выше формулу (2.221) можно представить в общем виде

$$\tau_\lambda/\tau_{\lambda=\infty} = \left(1+\frac{1}{\Phi}Bi\right), \qquad (2.228)$$

где Ф – коэффициент формы тела, величина которого зависит от отношения поверхности к объему тела. Введение в расчет коэффициента формы тела позволяет, пользуясь одной формулой, рассчитывать нагрев тел различной формы.

Следует отметить, что для температурных перепадов внутри нагревающегося и охлаждающегося тела его форма существенно практического значения не имеет.

Разность между температурами поверхности и середины куска определяют по уравнению

$$t_п - t_ц = qR/2\lambda, \qquad (2.229)$$

где R – радиус куска, м; λ – теплопроводность материала куска, Вт/(м·К); q – тепловой поток через поверхность куска, Вт/м^2, который может быть определен по кривой нагрева:

$$q = (dt_м/d_t)(W_ш/F_ш), \qquad (2.230)$$

где $F_ш$ – поверхность куска шихты, м^2.

Для определения температуры поверхности и середины нагревающегося куска шарообразной формы можно воспользоваться формулами, связывающими эти температуры со средней по массе температурой куска ($t_Ш$):

$$t_п = t_ш + 0{,}4(t_п - t_ц);\ t_ц = t_ш - 0{,}6(t_п - t_ц);$$

$$t_п = t_г - g/\alpha_F. \qquad (2.231)$$

Учитывая принятые упрощения, необходимо отметить, что погрешность для верхней ступени нагрева шахтной печи практически не будет превышать 10%. Она невелика по сравнению с теми, которые допускаем, принимая, например, форму кусков сферической.

Исследовали тепловые характеристики агломерата и кокса. Влияние пористости на теплопроводность кокса можно оценить по следующему выражению:

$$\lambda_п = \lambda_к(1-\gamma)/(1+0{,}5\gamma), \qquad (2.232)$$

где $\lambda_п$ – теплопроводность пористого куска; $\lambda_к$ – теплопроводность компактного куска; γ – объемная доля пор в куске.

Для руды и кокса, по Бееру, действительно выражение

$$1/\alpha_\Sigma = 1/\alpha_V + R/(14\lambda), \tag{2.233}$$

где α_V – коэффициент теплопередачи, отнесенный к объему и температуре поверхности.

Для свободно омываемого газом окатыша $Nu = 0{,}36Re^{0{,}36}$. Для слоя окатышей $Nu' = 0{,}28Re'^{0{,}7}$, для слоя кусков руды, агломерата и кокса $Nu' = 0{,}30\ Re'^{0{,}7}$.

Используя эти зависимости, можно подсчитать значения α для шихтовых материалов и получить для нагрева кусков значения общего коэффициента теплопередачи.

СЫРЫЕ МАТЕРИАЛЫ МЕТАЛЛУРГИИ ЖЕЛЕЗА

3.1. Железорудные материалы и их подготовка к процессу

Выбор сырья для металлизации проводят в соответствии с требованиями, предъявляемыми к качеству металлизованного продукта со стороны его дальнейшего передела (доменное или сталеплавильное производство), а также с учетом физико-химических изменений, которым оно подвергается в процессе металлизации. Железорудные материалы для производства губчатого железа должны удовлетворять следующим основным требованиям: по возможности высокое содержание железа при низком содержании серы, фосфора, щелочей и примесей цветных металлов (медь, никель, хром, цинк, свинец и др.), оказывающих большое влияние на качество стали и технико-экономические показатели выплавки ее в электропечах; высокая газопроницаемость шихты в восстановительном агрегате; высокая восстановимость; отсутствие склонности шихты к слипанию при достаточно больших температурах восстановления; высокая прочность при восстановлении.

Химический состав. В связи с тем что процессы металлизации при получении губчатого железа протекают при умеренных температурах (без расплавления), пустая порода и примеси в исходном сырье полностью переходят в металлизованный продукт. Известно, что от содержания железа и кислой пустой породы в губчатом железе существенно зависит стоимость выплавки стали, так как они влияют на расход металлизованного продукта для выплавки 1 т стали, расход электроэнергии для расплавления образующегося шлака, расход извести, потери железа со шлаком. С этих позиций содержание железа должно быть максимальным, а содержание кремнезема – минимальным.

Расчет и практика производства показали, что содержание железа в железорудных материалах желательно иметь в пределах >68–69%, а количество кислых оксидов не должно превышать 3% (в металлизо-

ванном 5%), так как в противном случае использование методов бездоменного получения металла становится экономически невыгодным.

Пустая порода большинства руд и окатышей состоит, в основном, из кремнезема. При выплавке стали в электропечах основность шлака $(CaO + MgO)/(SiO_2)$ поддерживают в пределах 1,5–2,0, вводя для офлюсования пустой породы известь. При увеличении содержания кремнезема в пустой породе резко возрастают расходы электроэнергии и извести, снижается скорость плавления шихты, увеличиваются потери железа со шлаком, осложняются уборка и вывоз шлака, поэтому для получения губчатого железа стремятся использовать богатое железорудное сырье с низким содержанием кремнезема.

Из применяемых в мире окатышей для прямого получения железа наиболее высокое содержание оксида кремния отмечено в окатышах ОЭМК. При современных средствах обогащения возможно получение лебединского концентрата с содержанием 0,4–0,6% кремнезема, однако при этом затраты на обогащение значительно превышают экономию на электроплавку.

Тем не менее очень низкое содержание кремнезема может привести к разрушению, разбуханию и слипанию шихты при восстановлении, что снижает эффективность процесса. В связи с этим возникает проблема использования в качестве шихты для металлизации офлюсованных железорудных материалов. Присутствие в шихтовых материалах оксидов кальция и магния повышает их восстановимость и прочность при восстановительно-тепловой обработке, уменьшает разрушение при низких и склонность к слипанию при высоких температурах, улучшает условия науглероживания окатышей в процессе их металлизации. Требования к основности различаются в зависимости от свойств исходных железорудных материалов и типа процесса металлизации. Так, если для установок Мидрекс значение основности специально не оговаривается (обычно оно составляет 0,5–0,8), то для установок ХиЛ оно должно быть >0,9. Для процесса металлизации в условиях Оскольского электрометаллургического комбината основность окатышей из богатого лебединского концентрата рекомендуется > 1,0–1,2.

При определенных условиях может возникнуть целесообразность получения и применения легированных металлизованных окатышей. Идея добавки в шихту окатышей легирующих добавок представляется интересной, так как дает возможность более равномерно распределить эти добавки в массе стали, их применять эти добавки в виде оксидов, которые подвергнутся восстановлению вместе с железом в восстановительном агрегате, что значительно снизит цену на эти легирующие добавки.

Учитывая тот факт, что в процессе восстановления вредные примеси практически из шихты не удаляются, следует восстанавливать железорудные материалы с минимальным содержанием вредных примесей (сера, фосфор, медь, мышьяк и др.). Верхний предел их содержания определяется маркой выплавляемой стали и типом сталеплавильного процесса, однако, в любом случае содержание серы и фосфора не должно превышать 0,015–0,02%. Серу в большей степени можно удалить при производстве окисленных окатышей из железорудного концентрата. При восстановлении из железорудных материалов удаляется 40–80% S в виде соединений H_2S и COS, что в некоторых случаях, когда для конверсии используется колошниковый газ, может привести к отравлению катализатора. В этом случае технологический газ для очистки от серы перед подачей в реформер приходится пропускать через губчатое железо, используя его как охлаждающий газ. Фосфор при окислительном обжиге не удаляется, поэтому для металлизации можно применять лишь руду с низким содержанием фосфора. В окатышах ОЭМК содержится ~ 0,01% P.

Наличие оксидов щелочно-земельных металлов (Na_2O, K_2O) нежелательно (допускается до 0,02%), так как они способствуют разбуханию и разрушению материалов в процессе восстановления и тем самым ухудшению газопроницаемости столба шихты и показателей процесса металлизации.

Содержание двухвалентного железа в окисленных окатышах ОЭМК в среднем составляет 0,35%, однако бывают случаи, когда в пульпу для окомкования добавляется неконтролируемое количество шламов с установок металлизации, в которых содержатся металлическое железо и до 10% углерода, в результате чего в обжигаемых окатышах создаются восстановительные условия и магнетит не окисляется. Тогда содержание двухвалентного железа поднимается до 1% и выше и обязательно наблюдается резкое снижение степени металлизации. Фракционный состав железорудных материалов играет большую роль в процессах прямого получения железа в шахтных печах.

В большинстве случаев, в частности при металлизации в шахтных печах, стремятся к получению окисленных окатышей с большей пористостью, обеспечивающей высокую окисленность их на стадии обжига и высокую восстановимость на стадии металлизации. При восстановлении высокоокисленных (гематитовых) окатышей образуется мелкопористая структура, в результате чего зерна гематита восстанавливаются полностью до железа. При восстановлении зерен магнетита, присутствующего в окатышах при неполном окислении, вокруг них образуется плотная металлическая оболочка, что препятствует их дальнейшему восстановлению, затрудняет достижение высокой степе-

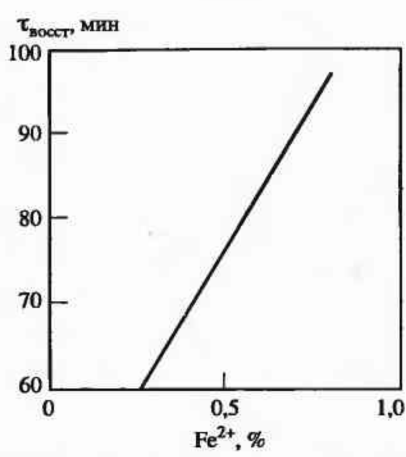


Рис. 3.1. Зависимость времени восстановления (до степени восстановления 95%) от содержания двухвалентного железа в окатышах

ни металлизации окатышей. На рис. 3.1 показана зависимость между содержанием двухвалентного железа в окатышах фирмы ЛКАБ (Швеция) и продолжительностью их восстановления до степени восстановления 95%. Содержание двухвалентного железа в окатышах зависит от их крупности (резко возрастает с увеличением диаметра > 14 мм), количества и состава шлаковой связки в них, режима их обжига (температура и скорость нагрева).

Физические свойства. Эффективность процесса восстановления в движущемся слое в значительной степени зависит от высокой проницаемости столба шихты, способствующей хорошему контакту газовой и твердой фаз. Высокая газопроницаемость достигается при применении материалов с узким фракционным составом и высокой прочностью на сжатие и истирание. Требования к физическим свойствам железорудного сырья (прочности, фракционному составу, истираемости и др.) в значительной мере различаются в зависимости от специфики процесса металлизации, единые критерии оценки качества отсутствуют. Например, для процессов металлизации с использованием газообразных восстановителей (в шахтных печах, ретортах) крупность окатышей должна находиться в пределах 10–30 мм; содержание мелочи (<5мм) не должно превышать 5%; механическая прочность в исходном состоянии составлять не ниже 2000 Н/окатыш; доля окатышей фракции 9,5–16 мм должна составлять 85–95%, доля фракции > 6,35 мм при испытании в барабане – не менее 95%, доля фракции < 0,6 мм – не более 4%. Как видно, требования к содержанию мелочи в шихте для шахтных печей металлизации железа жестче, чем для доменных, так как в первых отсутствует кокс, разрыхляющий шихту и служащий опорным каркасом столба шихты.

Многочисленными исследованиями установлено, что время восстановления окатышей прямо пропорционально их размерам: $\tau = AR$,

где *А* – постоянный коэффициент. Кроме того, с уменьшением размеров окатышей возрастает производительность обжиговой машины и снижаются удельный расход топлива при производстве окисленных окатышей и время их расплавления при плавке в электропечи.

С этой точки зрения предпочтительно использовать более мелкие фракции железорудных материалов, однако уменьшение среднего диаметра шихты с 12 до 8 мм увеличивает вдвое газодинамическое сопротивление слоя, что снижает активный вес столба шихты и может быть причиной нарушения равномерного схода материалов и усиления склонности шихты к спеканию. Ход процесса металлизации зависит от содержания мелочи (0–4 мм) в шихте. При увеличении содержания мелочи нарушается газовый поток в зоне восстановления, сопротивление столба материалов возрастает, газ идет по каналам с меньшим сопротивлением. Это ведет к снижению производительности, подвисанию шихты и ухудшению показателей процесса. Окисленные окатыши перед подачей в шахтную печь проходят грохочение и в них остается 0,5–0,7% мелочи. Руду перед подачей в печь также подвергают грохочению. Некоторые руды, имеющие слоистую структуру, в шахтной печи разрушаются на 70–100%, поэтому применение таких руд в шихте ограничивается.

На скорость восстановления влияет пористость окисленных окатышей, которая в основном зависит от температуры окисленного обжига. Например, при снижении температуры обжига окисленных окатышей с 1250 до 1200 °С общая пористость повышается на 15–20%, что при неизменных параметрах работы шахтной печи приводит к увеличению степени металлизации на 2–3%.

Для вращающихся печей, в которых слой восстанавливаемого материала невелик и его газопроницаемость не влияет значительно на скорость процесса и производительность установки, требования к фракционному составу и прочности железорудного сырья не являются такими жесткими, как для шахтных печей. Это расширяет возможности более широкого выбора сырья для металлизации во вращающихся печах. Известны примеры работы вращающихся печей не только на обожженных окатышах и кусковых рудах, но также на тонкоизмельченных концентратах (Новая Зеландия) и сырых окатышах из пыли и шламов металлургического производства (Япония). Для аппаратов с кипящим слоем обычно применяют неокускованное сырье в виде железорудного концентрата определенного фракционного состава, обеспечивающего необходимые газодинамические условия процесса без значительного выноса мелкой фракции.

В процессах производства губчатого железа в агрегатах с использованием газообразного восстановителя в качестве железорудного сырья

применяют как окатыши, так и кусковые руды, при этом доля окатышей на установках этого типа составляет ~ 80% (без учета установок с реакторами кипящего слоя). Предпочтение, которое отдается окатышам, несмотря на их высокую стоимость, объясняется такими преимуществами, как узкий фракционный состав и однородность формы, что облегчает контакт твердой и газовой фаз; меньшее количество мелочи, которую необходимо отделять и обрабатывать; большая однородность химического и минералогического состава; более низкое количество мелочи в восстановленном продукте. Свойства окатышей можно легко регулировать и приспособить к требованиям соответствующего процесса металлизации. Вместе с тем расширяется использование кусковых руд, добавка которых к окатышам предотвращает слипание шихты и позволяет повысить температуру восстановления на 100–150 °С и производительность шахтной печи. Состав некоторых видов железорудного сырья, опробованного в промышленных условиях, приведен в табл. 3.1.

Разработанная технология производства окатышей, используемых в доменных печах, как правило, применима и для производства окатышей, подвергаемых металлизации, однако имеет ряд специфических особенностей. Например, в режиме обжига с целью получения окатышей с низким содержанием монооксида железа предусматривается более плавный нагрев, а для обеспечения узкого фракционного состава окатышей процесс окомкования осуществляется с отсевом не только мелкой, но и крупной фракции, что обусловливает применение замкнутого цикла даже при использовании чашевого окомкователя. Добавка бентонита в шихту для окомкования должна быть как можно меньше, или совсем исключена за счет ввода других добавок (нонтронитовых глин, извести и др.), так как он повышает содержание пустой породы в металлизованном продукте.

Резкие колебания фракционного состава окисленных окатышей сильно влияют на процесс металлизации в шахтных печах, так как обслуживающий персонал не успевает реагировать на изменение размеров окатышей.

Фракционный состав окисленных окатышей, получаемых в цехе окомкования ОЭМК, следующий:

Фракция, мм	0–5	5–9	9–11	11–13	13–15	>15	(9–11)+(13–15)+(>15)
Количество фракций, %	0,8±0,1	1,9±0,2	41±9	27±3	21±7	7±2	89±2

Наибольшим колебаниям подвержены фракции 9–11 и 13–15 мм. Изменение количества этих фракций происходит в основном за счет друг друга, так как сумма этих фракций колеблется незначительно.

Таблица 3.1

Состав руд и окатышей для установок металлургии железа

Месторождения или фабрика окомкования	Массовая доля, %						
	Fe	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	S	P
			Руда				
Аквас Кларас (Бразилия)	67,8	0,65	0,96	0,05	0,03	0,004	0,04
Беялори Хоспет (Индия)	68,2	0,87	0,51	0,07	0,02	0,008	0,07
Эл Пао (Венесуэла)	67,5	0,65	0,80	0,12	0,18	0,005	0,04
Маунт-Ньюмен (Австралия)	66,5	3,00	1,00	0,04	0,05	0,007	0,05
Мутука (Бразилия)	68,3	0,87	0,85	0,06	0,05	0,006	0,04
Ориноко (Венесуэла)	64,0	0,47	1,13	0,02	0,01	0,028	0,14
Пико (Бразилия)	69,3	0,33	0,23	0,03	0,02	0,003	0,05
Сайшен (ЮАР)	66,7	2,50	1,20	0,03	0,01	0,012	0,04
			Окатыши				
CVRD 66,3 (Бразилия)	66,3/68,2	1,46/1,07	0,69/0,50	2,16/0,63	0,88/0,27	0,005/0,002	0,03/0,02
Ховтул (Индия)	66,6	1,55	0,60	1,50	0,08	0,006	0,05
CMP (Чили)	67,0	1,50	0,25	1,37	0,24	0,004	0,03
DSC Ламко (Нигерия)	66,5	2,52	0,20	1,22	0,05	0,004	0,04
Фейер Лайк (Канада)	67,5	2,10	0,35	0,30	0,20	0,004	0,01
Хаммерсли (Австралия)	67,1	2,26	1,10	0,21	0,19	0,005	0,03
Хиро Перу (Перу)	68,3	1,33	0,26	0,29	0,52	0,006	0,01
ЛКАБ (Швеция)	67,4	0,95	0,25	1,15	0,80	0,006	0,02
Портленд (США)	68,2	1,41	0,36	0,39	0,55	0,008	0,14
Самарко (Бразилия)	67,7	1,20	0,80	1,20	0,80	0,005	0,03
ОЭМК (Россия)	67,1	3,42	0,18	0,20	0,17	0,003	0,01

Примечание. Числитель – высокомагнезиальные окатыши, знаменатель – низкомагнезиальные.

Наблюдаются случаи, когда в процессе производства окисленных окатышей за четырехчасовой промежуток времени количество фракции 9–11 мм может измениться с 38 до 50%, а фракции >13 мм – с 32 до 20%. Наблюдениями за работой шахтных печей установлено, что при резких колебаниях содержания этих фракций резко колеблется степень металлизации губчатого железа. В настоящее время по техническим условиям окисленные окатыши цеха окомкования ОЭМК должны иметь содержание фракции 9–15 мм ≥ 85%. По опыту работы зарубежных установок оптимальная крупность руды составляет 10–40 мм. Окатыши крупностью >15 мм склонны к разрушению в процессе их восстановления. Использование руды фракции > 40 мм может вызвать кострение материалов в загрузочном устройстве шахтной печи.

Основная масса окисленных окатышей для процессов металлизации производится на обжиговых конвейерных машинах – 74,6%, 18,8% в шахтных печах и 6,6% в комбинированных установках типа решетка – трубчатая печь. Преимущественное использование конвейерных машин связано с получением на них окатышей, более однородных по форме и крупности, образующих меньше мелочи, а также с возможностью быстрого регулирования технологических параметров и качества окатышей в широких пределах. Окатыши, обжигаемые на установках решетка – трубчатая печь, пользуются меньшим спросом из-за повышенного расхода бентонита и плотной низкопористой структуры, образующейся в результате уплотнения окатышей во вращающейся печи. Такая структура окатышей, с одной стороны, уменьшает скорость их восстановления, что снижает производительность шахтных печей, с другой стороны, она повышает прочность окатышей при восстановлении, что улучшает газопроницаемость столба шихтовых материалов. В связи с этим вопрос применения таких окатышей для процессов металлизации должен решаться в зависимости от конкретных условий.

Поведение при восстановлении. Производительность восстановительного агрегата, в частности шахтной печи, в значительной степени определяется восстановимостью и поведением железорудных материалов при восстановлении. При выборе железорудных материалов для прямого восстановления необходимо учитывать, что некоторые виды из них обладают хорошей восстановимостью до степени восстановления 60% и очень плохой в интервале 60–90%. Такое различие в скоростях восстановления объясняют различием механизмов восстановления, действующих на начальной и конечной стадиях процесса. Если до степени восстановления 60% процесс восстановления определяется химической реакцией и диффузией газа по порам, то при последующем восстановлении решающее влияние на процесс оказывает диф-

фузия в твердой фазе, в связи с чем восстановимость определяется уже не пористостью, а структурой и строением восстанавливаемой фазы.

Имеются материалы (отдельные плотные кусковые руды), которые невозможно восстановить на 90% при обычных температурах восстановления и любой продолжительности процесса. Такие материалы, вполне пригодные для использования в доменных печах, совершенно не подходят для установок прямого восстановления. Поэтому при оценке материалов для прямого восстановления важно знать время, необходимое для достижения максимально возможной степени восстановления, или какой степени восстановления можно достичь за определенный промежуток времени.

Одним из важнейших требований, предъявляемых к исходным железорудным материалам, является их высокая прочность при восстановлении (горячая прочность) и малое содержание мелких фракций (0–5 мм). Однако уже давно известно, что при восстановлении все железорудные материалы теряют прочность, только одни в большей, другие в меньшей степени. Многочисленными исследованиями установлено, что заметное падение прочности железорудных материалов происходит начиная с 500 °С, с дальнейшим повышением температуры это явление сначала проявляется сильно, а затем (с 950–1000 °С) слабее. Минимальная прочность соответствует степени восстановления 20–50%, т. е. относится, главным образом, к области существования вюстита.

Размер окатышей влияет на разупрочнение их в процессе восстановления и образование мелочи. При увеличении диаметра окатышей с 8 до 13 мм удельная прочность их уменьшается в 6 раз. Размер окатышей также влияет на содержание в них углерода после металлизации в шахтных печах. Углерод в металлизованных окатышах находится в основном в поверхностном слое (например, наружная треть диаметра содержит 3,48% углерода, а середина и центр 1,75 и 0,65% соответственно). Снижение среднего размера окатышей с 12 до 10 мм при неизменных параметрах работы шахтной печи увеличивает содержание углерода на 0,3%.

Потеря прочности материала, как правило, сопровождается увеличением его объема (разбуханием), оказывающим отрицательное влияние на газопроницаемость слоя. Катастрофическим считается увеличение объема более чем на 25–30%. Однако отсутствие заметного разбухания не означает, что разупрочнения не происходит.

Железорудные материалы, полученные с образованием при их термообработке большого количества расплава, находящегося в их структуре в виде застывшей связки, как правило, имеют большую прочность при восстановлении. В связи с этим агломераты чаще всего имеют бо-

лее высокую горячую прочность, чем руды и окатыши. Однако прямая связь между количеством расплава в окускованном материале и его прочностью при восстановлении отсутствует, так как кроме количества жидкой фазы на горячую прочность влияют ее физико-химические свойства (вязкость, смачивание твердой составляющей, поверхностное натяжение, состав), условия ее кристаллизации и др. На поведение материалов при восстановлении оказывает воздействие также состав газа. При восстановлении оксидом углерода при низких температурах железорудные материалы теряют свою прочность в большей мере, чем при восстановлении водородом.

Потеря прочности железорудных материалов в процессе восстановления происходит в основном по следующим причинам. При низкотемпературном восстановлении кристаллохимические превращения гематита в магнетит происходят через промежуточное соединение маггемит, появление которого (до 900 °С) экспериментально было подтверждено Ю.Б. Войтсковским и С.М. Крейниным, и сопровождается знакопеременным изменением объема вследствие изменения типа кристаллической решетки. Возникающие напряжения приводят к образованию трещин и потере прочности (и даже разрушению) образца.

На стадии восстановления железа из вюстита в высокотемпературной области происходит образование волокон или игл металлического железа, нарушающих сплошность структуры и разрушающих образец. И это явление наблюдается не всегда, и причины его выяснены недостаточно, но одной из них может служить внедрение ионов щелочных и щелочно-земельных металлов в решетку оксидов железа, усиливающих анизотропию восстановления по различным кристаллографическим осям решетки оксидов железа.

Снижению прочности железорудных материалов при восстановлении может способствовать также отложение сажистого углерода, происходящее лишь в низкотемпературной области. В зависимости от условий может преобладать первый или второй механизм разупрочнения или сразу оба.

Как правило, увеличение скорости процесса восстановления образца отрицательно сказывается на его горячей прочности, поскольку напряжения не успевают релаксировать и реализуются в виде трещин и других нарушений структуры образца. А поскольку на первом этапе восстановления скорость процесса зависит от площади контакта газа-восстановителя с твердым оксидом, основным фактором, влияющим на поведение железорудных материалов при восстановлении, является их структура. Чем выше удельная поверхность пор, тем более вероятно протекание восстановления во всем объеме окатышей и выше скорость восстановления, тем ниже прочность и выше разрушаемость

окатышей. По данным Ю.С. Юсфина и В.П. Трофимова, для окатышей различного состава, изготовленных из лебединского концентрата, прочность при восстановлении (водородом при 800 °С) зависит от скорости восстановления следующим образом:

$$P_г = P_0 \exp(-kR), \quad (3.1)$$

где $P_г$ – горячая прочность окатышей, Н/окатыш; R – скорость восстановления по кислороду, %/мин; P_0 – прочность окатышей, нагретых в нейтральной атмосфере до температуры восстановления (величина, близкая к холодной прочности окатышей), Н/окатыш; k – коэффициент, зависящий от состава окатышей.

В связи с вышеизложенным все мероприятия, обеспечивающие получение окатышей с более плотной структурой, приводят к росту горячей прочности окатышей.

Значительное влияние на поведение окатышей при восстановлении оказывает количество расплава, источником которого служит пустая порода железорудного материала. Между тем, как было сказано ранее, для металлизации желательно использовать железорудные материалы с минимальным содержанием пустой породы. Такие материалы дают при окислительном обжиге очень мало расплава. Так, если предположить образование в качестве источника расплава силиката железа

$$2Fe_3O_4 + 3SiO_2 = 3Fe_2SiO_4 + O_2 \quad (3.2)$$

с учетом молярных масс кремнезема (60) и фаялита (204), из единицы кремнезема может образоваться 204:60 = 3,4 единицы расплава. Практика показала, что для получения прочных при восстановлении образцов следует иметь в структуре > 10–12% связки. Из приведенной реакции видно, что при наличии в железорудном материале 2–3% SiO_2 (с общим содержанием пустой породы 4–5%), даже если все они перейдут в связку, указанного количества связки не получается, и окатыши будут иметь пониженную горячую прочность. В связи с этим в Швеции, на фабрике Кируна, при производстве окатышей для доменного производства из богатого концентрата вынуждены были повысить содержание кремнезема с 1,0 до 4,3% (пустой породы с 2,3 до 7,5%) и тем самым поднять горячую прочность окатышей.

В этих условиях фактором, существенно повышающим горячую прочность окатышей, является офлюсование. Опыты, проведенные в МИСиС, показали, что офлюсованные окатыши, изготовленные из богатых концентратов, имеют более высокую горячую прочность, чем неофлюсованные, что существенно повышает эффективность процесса металлизации, а оптимальная основность зависит от содержания

$$I_a = \alpha(\nu - T), \quad (2.211)$$

где ν – температура газа; T – температура поверхности твердого тела.

Используя коэффициент теплопроводности газа ($\lambda_г$) и характеристический размер d (для твердого тела), получают критерий Нуссельта:

$$Nu = \alpha d/\lambda_г, \quad (2.212)$$

где α – коэффициент теплопередачи, Дж/(м^2·с·°С); $\lambda_г$ – коэффициент теплопроводности, Дж/(м·с·°С).

Как и аналогичный для массообмена критерий Шервуда, уравнение (2.56), критерий Нуссельта зависит от значения критерия Рейнольдса.

Критерий Нуссельта можно определить, используя критерий Прандтля:

$$\mathrm{Pr} = \nu/a; \quad (2.213)$$

$$a = \lambda_г/C_p, \quad (2.214)$$

где ν – кинетическая вязкость газа, м^2/с; C_p – удельная теплоемкость при постоянном давлении, Дж/(м^3·°С); a – температуропроводность, м^2/с.

Полученное уравнение является аналогом критерия Шмидта для массообмена. Согласно кинетической теории газов,

$$\lambda_г/(\nu C_V) = a/\nu = C_p/C_V = Pr^{-1}\,(C_p/C_V), \quad (2.215)$$

где C_V – удельная теплоемкость газа при постоянном объеме, Дж/(м^3·°С); она должна быть постоянной и для одноатомного газа равной 1,8.

Частное C_p/C_V зависит от строения и числа атомов молекулы газа. Для одноатомного газа оно составляет 1,66, для двухатомного 1,4 и для трехатомного 1,3. Для свободно обтекаемого отдельного тела

$$Nu = C + C' Re^m Pr^{1/3}. \quad (2.216)$$

Для свободно обтекаемого воздухом металлического шара при $Re > 100$

$$Nu \approx 0{,}37 Re^{0{,}6}. \quad (2.217)$$

Учитывая близость значений критерия Прандтля для воздуха и колошникового газа, этой формулой можно пользоваться при восстановлении оксидов смесью CO и CO_2. Для сыпучего слоя можно использовать подобные критерии, используя понятие порозности ε.

При небольших скоростях газового потока в пустотах между кусками некоторая часть тепла переносится способом естественной конвек-

ции. Эти соотношения имеют значения для вращающихся печей и оцениваются *критерием Грасгофа*:

$$Gr = \frac{g(d/2)^3 \Delta T}{v^2 T}, \tag{2.218}$$

где ΔT – разность температур между поверхностью сыпучего слоя и газом; T – абсолютная средняя температура между поверхностью сыпучего слоя и газом, К; g – гравитационная постоянная, м/с^2.

Для фильтруемого газом слоя, когда $Pr = 0{,}7$ и невелики значения критерия Грасгофа, при равном размере кусков

$$Nu' = 2\varepsilon/(1-\varepsilon) + Re^{0,5} + 0{,}005Re', \tag{2.219}$$

где $Nu = Nu\,\varepsilon/(1-\varepsilon)$; $Re' = Re/(1-\varepsilon)$.

Формулу (2.217) можно использовать и для слоя кусков, неравных по размеру, вводя в выражения для Re и Nu значения эквивалентного диаметра:

$$d = \frac{1}{\sum_{i=1}^{n}(c_i/d_i)},$$

где d_i и c_i – диаметр и объемная доля i-й фракции.

Можно полагать, что формулы, выведенные для тонких кусков, будут справедливы и для реального нагрева массивных кусков при условии, что удастся определить величину внутреннего теплового сопротивления кусков, проявляющегося в процессе их нагрева, и его влияние на распределение температур в слое. Тогда коэффициенту теплоотдачи α можно будет дать значение итогового или суммарного коэффициента теплопередачи.

Для противотока показано, что в тех случаях, когда *критерий Био*

$$Bi = \alpha_F R/\lambda \tag{2.220}$$

был равен трем, время нагрева τ_λ плиты увеличивалось в 2 раза по сравнению со временем нагрева τ_λ (расчетным) тонкой плиты (бесконечной теплопроводности) при том же коэффициенте теплопередачи и той же толщине плиты, т. е. $\tau_\lambda/\tau_{\lambda=\infty} = 2$.

Такая простая закономерность в дальнейшем сохранялась: при $Bi = 6$ время удлинялось в 3 раза, при $Bi = 9$ – в 4 раза и т. д. Когда полученные закономерности были нанесены на график, обнаружили простую линейную зависимость между удлинением времени $\tau_\lambda/\tau_{\lambda=\infty}$ и критерием Био.

Найденную закономерность для шара выражают формулой

$$\tau_\lambda/\tau_{\lambda=\infty} = 1 + \alpha_F R/(5\lambda). \qquad (2.221)$$

На основе этой формулы, подставив в формулу

$$t_{ш}/t_0 = 1 - \exp\left[-\frac{\alpha_F F V_{ш}}{W_{ш}}\left(1 - \frac{W_{ш}}{W_{г}}\right)\tau\right] \qquad (2.222)$$

вместо значения $\tau_{\lambda=\infty}$ действительное время нагрева реального шара

$$\tau = \tau_{\lambda=\infty} = \tau_\lambda \frac{1}{1 + \alpha_F R/(5\lambda)}, \qquad (2.223)$$

получим

$$t_{ш}/t_0 = 1 - \exp\left[-\frac{\alpha_F F V_{ш}}{W_{ш}}\left(1 - \frac{W_{ш}}{W_{г}}\right)\frac{\tau_\lambda}{1 + \alpha_F R/(5\lambda)}\right], \qquad (2.224)$$

т. е. получили иным путем формулу (2.210).

По этой формуле можно вести расчет теплообмена в шахтной печи. Для уяснения связей физического характера выделим в уравнении комплекс

$$\frac{\alpha_F}{1 + \alpha_F R/(5\lambda)}. \qquad (2.225)$$

Этот комплекс имеет размерность коэффициента теплопередачи, поэтому его называют ***суммарным коэффициентом теплопередачи*** α_Σ, поскольку он суммирует действие внешнего и внутреннего тепловых сопротивлений. Предположим, что

$$\alpha_\Sigma = \frac{\alpha_F}{1 + \dfrac{\alpha_F R}{5\lambda}} \qquad (2.226)$$

и выразим эту формулу через тепловые сопротивления:

$$1/\alpha_\Sigma = 1/\alpha_F + R/(5\lambda), \qquad (2.227)$$

где α_Σ и α_F – относятся к 1 м^2.

Согласно последнему выражению, общее тепловое сопротивление увеличивается для шара на 1/5 его внутреннего теплового сопротивления. Приведенную выше формулу (2.221) можно представить в общем виде

$$\tau_\lambda / \tau_{\lambda=\infty} = \left(1 + \frac{1}{\Phi} Bi\right), \qquad (2.228)$$

где Ф – коэффициент формы тела, величина которого зависит от отношения поверхности к объему тела. Введение в расчет коэффициента формы тела позволяет, пользуясь одной формулой, рассчитывать нагрев тел различной формы.

Следует отметить, что для температурных перепадов внутри нагревающегося и охлаждающегося тела его форма существенно практического значения не имеет.

Разность между температурами поверхности и середины куска определяют по уравнению

$$t_п - t_ц = qR/2\lambda, \qquad (2.229)$$

где R – радиус куска, м; λ – теплопроводность материала куска, Вт/(м·К); q – тепловой поток через поверхность куска, Вт/м^2, который может быть определен по кривой нагрева:

$$q = (dt_м/d_t)(W_ш/F_ш), \qquad (2.230)$$

где $F_ш$ – поверхность куска шихты, м^2.

Для определения температуры поверхности и середины нагревающегося куска шарообразной формы можно воспользоваться формулами, связывающими эти температуры со средней по массе температурой куска ($t_Ш$):

$$t_п = t_ш + 0{,}4(t_п - t_ц);\ t_ц = t_ш - 0{,}6(t_п - t_ц);$$

$$t_п = t_г - g/\alpha_F. \qquad (2.231)$$

Учитывая принятые упрощения, необходимо отметить, что погрешность для верхней ступени нагрева шахтной печи практически не будет превышать 10%. Она невелика по сравнению с теми, которые допускаем, принимая, например, форму кусков сферической.

Исследовали тепловые характеристики агломерата и кокса. Влияние пористости на теплопроводность кокса можно оценить по следующему выражению:

$$\lambda_п = \lambda_к(1 - \gamma)/(1 + 0{,}5\gamma), \qquad (2.232)$$

где $\lambda_п$ – теплопроводность пористого куска; $\lambda_к$ – теплопроводность компактного куска; γ – объемная доля пор в куске.

Для руды и кокса, по Бееру, действительно выражение

пустой породы: чем меньше пустой породы, тем выше основность окатышей.

Одним из перспективных направлений управления качеством окатышей является применение в шихте различных добавок (сварочный шлак, известь, оплавикованный известняк, доломит, оливины, глиноземистые руды, нонтронитовые глины и др.), способствующих образованию необходимого количества расплава с заданными физико-химическими свойствами.

Условия получения окатышей, одновременно обладающих высокими холодной и горячей прочностью и восстановимостью, не совпадают, поэтому следует экспериментально выявить лучший режим получения окисленных материалов, обеспечивающий эффективность проведения процесса металлизации.

До настоящего времени нет стандартных методов оценки металлургических свойств материалов, используемых для металлизации. Однако несколько методов, разработанных для оценки доменных шихтовых материалов, модифицированы и применяются для испытаний железорудного сырья, перерабатываемого на установках металлизации. Ряд методов был специально разработан для определения металлургических свойств железорудного сырья, предназначенного для конкретных процессов производства губчатого железа. Как правило, используемые методы испытаний предусматривают исследование образцов в условиях, имитирующих условия в различных зонах шахтной печи, и включают испытания на стойкость материалов при 500–600 °С (низкотемпературная прочность), восстановимость, склонность к разрушению, разбуханию, спекообразованию при температурах до 750–1000 °С. В табл. 3.2 приведены характеристики методов испытаний, применяемых для определения склонности исходных материалов к низкотемпературному разрушению.

Ряд методов предусматривает испытания материалов на восстановимость при одновременном определении их склонности к спекообразованию, при этом восстановление проводится под нагрузкой. Лабораторные исследования показали, что наиболее сильно окатыши слипаются на стадии восстановления вюстита до металлического железа при достижении степени восстановления 75–80%.

Склонность к спекообразованию, которое происходит вследствие диффузионного спекания (сваривания) образующихся при восстановлении частиц металлического железа, определяется природой шихтовых материалов и усиливается с повышением температуры восстановления и увеличением нагрузки на шихту. Для проведения процесса восстановления при повышенных температурах необходимо уменьшить склонность шихтовых материалов к слипанию и спекообразова-

Таблица 3.2

Методы испытаний железорудных материалов на стойкость к низкотемпературному разрушению

Показатель	Стойкость к химическому разрушению	Низкотемпературное разрушение		
		Бирса	динамическое (ИСО)	статическое (ИСО)
Испытательное оборудование	Вертикальная труба типа применяемой в методах ИСО и Гакушина	Типа барабана Линдера внутренним диаметром 130 мм длиной 200 мм, четыре полки; частота вращения 10 $мин^{-1}$	Типа барабана Линдера (см. предыдущую графу)	
Масса пробы, г	500 (сухая масса)	500 (сухая масса)	500 (сухая масса)	500 (сухая масса)
Крупность материала, мм	6,35	12,5–10,0	12,5–10,0	12,5–10,0
Температурный режим	Нагрев до 600 °С в течение 60 мин	Нагрев до 600 °С в течение 45 мин, выдержка 60 мин	Нагрев до 500 °С в течение 45 мин, выдержка 60 мин	Нагрев до 500°С, выдержка 60 мин
Газ для нагрева	Азот	24% CO; 16% CO_2; 60% N_2	20% CO; 20% CO_2; 60% N_2	Азот
Газ для испытаний	Азот	24% CO; 16% CO_2; 60% N_2	20% CO; 20% CO_2; 60% N_2	20% CO; 20% CO_2; 60% N_2
Расход газа, $м^3$/мин	$2\cdot10^{-2}$	$1,5\cdot10^{-2}$	$1,5\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-2}$
Газ для охлаждения	Азот	Азот	Азот	Азот (охлаждение в течение 10 мин при частоте вращения 30 $мин^{-1}$)
Результаты испытаний	Выход фракций > 6,35 мм, < 4 мм, %	Выход фракций > 6,35 мм, < 0,5 мм, %	Выход фракций > 6,3 мм, 3,15 мм, < 0,5 мм, %	Выход фракций > 6,3 мм, 3,15 мм, < 0,5 мм, %

нию. Первый путь — это введение в шихту окатышей оксида кальция или магния, в результате чего можно поднять температуру восстановления с 700–760 до 900–1000 °С. Оптимальная величина добавки зависит от качества исходного железорудного сырья и определяется исхо-

ля из условий получения окатышей с максимальной восстановимостью.

Второй путь – это нанесение на поверхность окатышей покрытий, препятствующих возникновению контакта между частицами металлического железа. К ним относятся покрытия мелом, известью, графитом и др. Уменьшает склонность к слипанию также добавление к окатышам некоторого количества отсортированной железорудной мелочи (10–20%), благодаря наличию которой между окатышами и в пустотах между ними нагрузки в слое перераспределяются и давление, оказываемое на окатыши в местах контакта, снижается. Крупность вводимой мелочи должна выбираться с учетом сохранения хорошей газопроницаемости столба шихты.

3.2. Восстановитель и методы его получения

В процессах металлизации в качестве технологического топлива возможно применение различных видов топлива – газообразного (природный и попутный газ), жидкого (продуктов нефтепереработки) и твердого (некоксующиеся угли различных видов). Использование этих видов топлива в качестве восстановителя без специальной подготовки в большинстве случаев невозможно.

Выбор способа производства восстановительного газа определяется экономическими факторами (наличие и стоимость того или иного вида сырья, капитальные затраты на строительство установки, эксплуатационные расходы и др.), а также требованиями к его химическому составу, главными из которых являются максимальная доля в нем восстановителей CO и H_2 и минимальная – CO_2, H_2O, CH_4, сажистого углерода. Для оценки восстановительной способности газа используют выражение степени его окисленности:

$$\eta = \frac{CO_2 + H_2O}{CO_2 + H_2O + CO + H_2} \cdot 100\%, \qquad (3.3)$$

где CO_2, H_2O, CO, H_2 – содержание соответствующих компонентов в газе, % по объему.

Роль окислителей на процесс восстановления можно проиллюстрировать на следующем примере. Из диаграммы равновесия системы Fe–O (см. рис. 2.2) следует, что при 900 °С степень использования CO при восстановлении FeO до железа не превышает 30%. При восстановлении Fe_2O_3 степень использования оксида углерода возрастает до 45%, при этом если бы газ-восстановитель состоял только из оксида углерода, то его расход при такой степени использования был бы равен

1330 $м^3$/т железа. Однако если в газе присутствует CO_2 в количестве 6%, то возможная степень использования CO снизится на стадии восстановления FeO >Fe до 24%, а в процессе в целом – до 36%. В этом случае расход восстановительного газа возрастает до 1670 м3/т железа.

В зависимости от вида топлива, применяемого в качестве исходного сырья, восстановительный газ получают либо путем конверсии газообразных или жидких углеводородов, либо путем газификации твердого топлива.

3.2.1. Получение восстановительного газа конверсией газообразного топлива

Основным видом газообразного топлива для производства восстановительного газа служит природный газ, являющийся в исходном виде плохим восстановителем, так как составляющие его основу углеводороды слабо взаимодействуют с оксидами железа. Для этой цели можно также использовать подвергнутый десульфурации коксовый газ, остаточный газ после синтеза аммиака (56% CH_4; 10% H_2; 12% CO; 1% CO_2; 21% N_2) или газ, полученный газификацией сырых легких нефтепродуктов (65% CH_4; 12% H_2; 1% CO; 22% CO_2). В качестве окислителей применяют технологический кислород, воздух, пар, углекислый газ. В соответствии с типом окислителя различают кислородную, воздушную, паровую и углекислотную конверсию природного газа. Возможен и смешанный тип конверсии (например, паровоздушная).

Конверсия протекает по одной из приведенных ниже химических реакций:

кислородная или воздушная:

$$CH_4 + 0{,}5O_2 = CO + 2H_2 + 37250 \text{ кДж}; \quad (3.4)$$

паровая

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2 - 205550 \text{ кДж}; \quad (3.5)$$

углекислотная:

$$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2 - 247000 \text{ кДж}. \quad (3.6)$$

Если кислородная и воздушная конверсия природного газа – экзотермические процессы, то для протекания паровой и углекислотной требуются затраты тепла.

Низкой степени окисленности восстановительного газа можно достичь поддержанием близкого к стехиометрическому соотношению окислителя и конвертируемых углеводородов, а также применением

никельсодержащих катализаторов, требующих для предотвращения их отравления содержания серы в природном газе ≤0,0001–0,00015% для рекуперативных аппаратов и ≤ 0,05% для регенеративных.

Одним из наиболее распространенных способов получения восстановительного газа является паровая конверсия природного газа в присутствии никелевого катализатора. С целью предотвращения выпадения сажи процесс ведут с избытком водяного пара, превышающим в 2–3 раза его стехиометрический расход, что приводит к повышенному содержанию H_2O (до 20%) в конвертированном газе. В связи с этим его подвергают охлаждению в скруббере для конденсации избыточного пара и вновь нагревают перед подачей в восстановительный агрегат (так осуществляют подготовку газа, например, в процессе ХиЛ). Паровая конверсия обычно осуществляется в трубчатых печах непрерывного действия, отопление которых проводится сжиганием природного газа, избыточного отработанного восстановительного газа или их смеси. Природный газ перед конверсией подвергают очистке от серы с помощью растворов метанола и моноэтаноламина, молекулярных сит и других способов.

Ограничение температуры в трубчатой печи до 1000–1100 °С обусловлено стойкостью реакционных труб, изготовленных из сложнолегированных жаропрочных сталей. Более высокая температура конвертированного газа достигается в аппаратах регенеративного типа, в которых процесс конверсии ведут с небольшим избытком окислителя, так как опасность выделения сажи при высоких температурах снижается. Повышение температуры конверсии способствует уменьшению степени окисленности газа, что позволяет использовать его без отмывки H_2O. Паровую конверсию природного газа применяют в процессах металлизации ХиЛ, Армко, ФИОР, ВНИИМТ.

Кислородная конверсия осуществляется в специальных горелках или конвертерах непрерывного действия. Для воздушной конверсии используют регенеративные аппараты типа Каупера, в которых нижняя часть насадки служит для подогрева газовоздушной смеси, а верхняя – для конверсии природного газа и нагрева получаемого восстановительного газа.

Основной характеристикой кислородной конверсии является коэффициент α, определяемый как отношение содержания кислорода (в молях) к сумме атомов углерода в смеси, подвергаемой конверсии: $\alpha = O_2/CC$.

Процесс идет устойчиво при $\alpha > 0{,}3$, при этом температура конвертированного газа обычно составляет 1400–1450 °С, остаточное содержание метана не превышает 1%. При $\alpha < 0{,}3$ температура снижает-

ся до 1300–1350 °C, содержание метана возрастает до 2–2,5% и существенно увеличивается выделение сажи.

Для процесса конверсии, обеспечивающей максимальную долю восстановителей без примеси сажи, необходимо природный газ и кислород подогревать до значительных температур (> 1000 °C). Процесс может идти при более низких температурах, если вместо стехиометрически необходимого количества кислорода (0,5м^3 O_2/1 м^3 CH_4) подавать избыточное, однако при этом в газе растет доля окислителей.

Достоинство кислородной конверсии газа – возможность ее проведения в широком интервале давлений, что не влияет на качество получаемого газа. Все оборудование систем подвода газа может быть рассчитано на стандартный, наиболее низкий уровень давлений и выполнено из обычных материалов. Другое преимущество процесса – возможность использования газа с высоким содержанием серы без какой-либо предварительной его обработки, которая для других процессов, особенно при использовании катализаторов, обязательна.

Недостатком процесса является высокая стоимость технологического кислорода и повышенное содержание окислителей в конвертированном газе. Применение вместо кислорода воздуха снижает восстановительный потенциал газа из-за увеличения в нем количества азота.

Ниже приведен расчет состава конвертированного газа, основанный на составлении балансовых уравнений по элементам C, H, O и теплового баланса процесса кислородной конверсии природного газа. Ниже приведены исходные данные.

Состав природного газа, %: 95,5 CH_4; 3,2 C_2H_6; 0,5 C_3H_8; 0,5 C_4H_{10}; 0,24 CO_2; 0,06 N_2. Состав технического кислорода, %: 95 O_2; 5 N_2. Температура, °C: 25 природного газа, 100 кислорода, 1400 реакции. Число молей непрореагировавшего, метана nCH$_4$, 0,014. Тепловые потери природного газа в реакторе 1,87 кДж/моль. Энтальпия, кДж/моль:

природный газ (298 K):

$$\Delta H_{CO_2} = -383{,}43;$$

$$\Delta H_{N_2} = +8{,}55;$$

$$\Delta H_{CH_4} = -56{,}80;$$

$$\Delta H_{C_2H_6} = -57{,}10;$$

$$\Delta H_{C_3H_8} = -66{,}75;$$

$$\Delta H_{C_4H_{10}} = -79{,}52;$$

конвертированный газ (1673 K):

$$\Delta H_{CO_2} = -311{,}49;$$

$\Delta H_{CO} = -60,10;$

$\Delta H_{H_2} = +50,33;$

$\Delta H_{CH_4} = +36,61;$

$\Delta H_{N_2} = +53,11;$

$\Delta H_{H_2O} = -172,40;$

$\Delta H_{O_2} = +10,34;$

$\Delta H_{N_2} = 10,32;$

$$\Delta H_{пг298} = CH_4 \cdot H_{CH_4} + C_2H_6 \cdot H_{C_2H_6} + C_3H_8 \cdot H_{C_3H_8} + C_4H_{10} \cdot H_{C_4H_{10}} +$$
$$+ CO_2 \cdot H_{CO_2} + N_2 \cdot H_{N_2} = 0,955(-56,80) + 0,032(-57,10) + 0,005(-66,75) +$$
$$+ 0,005(-79,52) + 0,0024(-383,43) + 0,0006 \cdot 8,66 = -57,73 \text{ кДж/моль}.$$

1. Определение числа молей, составляющих конвертированный газ:

$$n_{CO_2} = -\frac{1}{2AC}\left[(CD - \Sigma C \cdot A - B) - \sqrt{(CD - \Sigma C \cdot A - B)^2 + 4\Sigma C \cdot ACD}\right],$$

где $A = H_{CO_2\,к.г} + H_{CO\,к.г} - 0,5[H_{O_2\,т.к} - (N_2^{т.к}/O_{2\,т.к}) \cdot (H_{N_2}^{к.г} - H_{N_2}^{т.к})] =$
$= -311,49 + 60,10 - 0,5[10,34 - (0,05/0,95) \cdot (50,33 - 10,32)] = -61,108.$

$B = \Sigma H_2 k\{H_{H_2O\,к.г} - H_{H_2\,к.г} - 0,5[H_{O_2т.к} - (N_2^{т.к}/O_{2т.к)} \cdot (H_{N_2}^{к.г} - H_{N_2}^{т.к})\ ];$

ΣH_2 – сумма молей водорода в 1 моле природного газа;

$$\Sigma H_2 = 2CH_4 + 3C_2H_6 + 4C_3H_8 + 5C_4H_{10} = 2 \cdot 0,955 + 3 \cdot 0,032 +$$
$$+ 4 \cdot 0,005 + 5 \cdot 0,005 = 2,051;$$

$$k = (p_{CO} \cdot p_{H_2O})/(p_{CO_2} \cdot p_{H_2}) = (n_{CO} \cdot nH_2O)/(n_{CO2} \cdot nH_2).$$

При температуре конвертированного газа 1400 °С $k = 2,297$.

Обозначения к.г, т.к, п.г. – соответственно конвертированный газ, технический кислород, природный газ .

Тогда

$$B = 2,051 \cdot 3,297\{-172,40 - 50,33 - 0,5\,[10,34 -$$
$$- (0,05/0,95) \cdot (53,11 - 10,32)]\} = -367;$$

$$C = k - 1 = 3,297 - 1 = 2,297;$$

$$D = H_{\text{пг}} - n_{CH_4}(H_{CH_4}^{\text{к.г}} - H_{CH_4}^{\text{пг}}) + 0{,}5\sum C\left[H_{O_2}^{\text{т.к}} - \frac{N_2^{\text{т.к}}}{O_2^{\text{т.к}}}(-H_{N_2}^{\text{т.к}} + H_{N_2}^{\text{к.г}})\right] -$$

$$-\sum C \cdot H_{CO}^{\text{к.г}} - \sum H_2 \cdot H_2^{\text{к.г}} - H_{N_2}^{\text{пг}} \cdot H_{N_2}^{\text{к.г}} - q_{\text{пот}};$$

где ΣC – сумма атомов углерода в 1 моле природного газа:

$$\Sigma C = CH_4 + 2C_2H_6 + 3C_3H8_6 + 4C_4H_{10} + CO_2 = 0{,}955 +$$

$$+ 2\cdot 0{,}032 + 3\cdot 0{,}005 + 4\cdot 0{,}005 + 0{,}0024 = 1{,}056;$$

$n_{CH_4} = 0{,}014$ число непрореагировавших молей CH_4;
$q_{\text{пот}} = 1{,}87$ кДж – тепловые потери;

$$D = -57{,}73 - 0{,}014(36{,}61+56{,}80) + 0{,}5\cdot 1{,}056 \times$$

$$\times [10{,}34 - (0{,}05/0{,}95)\cdot(53{,}11-10{,}32)] + 1{,}056\cdot 60{,}10 -$$
$$- 2{,}051\cdot 50{,}33 - 0{,}006\cdot 53{,}11 - 1{,}87 = -23{,}07.$$

Подставляя значения всех найденных коэффициентов,

$$n_{CO_2} = -\frac{1}{2\cdot 61{,}108\cdot 2{,}297}(-2{,}297\cdot 22{,}790 + 1{,}056\cdot 61{,}108 + 367) -$$

$$-(-2{,}297\cdot 22{,}790 + 1{,}056\cdot 61{,}108 + 367)^2 +$$

$$+4\cdot 1{,}056\cdot 61{,}108\cdot 2{,}297\cdot 23{,}07 = 0{,}066;$$

$$n_{CO} = \sum C - n_{CO_2} = 1{,}056 - 0{,}066 = 0{,}990;$$

$$n_{H_2O} = \frac{\sum H_2 k \cdot n_{CO_2}}{\sum C + C\cdot n_{CO_2}} = \frac{2{,}051\cdot 2{,}297\cdot 0{,}066}{1{,}056 + 2{,}297\cdot 0{,}066} = 0{,}369;$$

$$n_{H_2} = \sum H_2 - n_{H_2O} = 2{,}051 - 0{,}369 = 1{,}682;$$

$$n_{N_2} = n_{N_2}^{\text{пг}} + \frac{N_2^{\text{т.к}}}{O_2^{\text{т.к}}} n_{O_2},$$

где число молей необходимых для процесса:

$$n_{O_2} = 0{,}5\left(\sum C + n_{CO_2} + n_{H_2O}\right) - n_{CO_2}^{\text{пг}} =$$
$$= 0{,}5(1{,}056 + 0{,}066 + 0{,}369) - 0{,}0024 = 0{,}74;$$

азота

$$n_{N_2} = 0{,}0006 + \frac{0{,}05}{0{,}95}\cdot 0{,}74 = 0{,}0449.$$

2. Состав конвертированного газа:

$$\Sigma n_i = n_{CO} + n_{CO_2} + n_{H_2} + n_{H_2O} + n_{CH_4} + n_{N_2} = 0{,}990 +$$

$$+ 0{,}066 + 1{,}682 + 0{,}369 + 0{,}014 + 0{,}0449 = 3{,}1659;$$

$$CO_2 = (0{,}066/3{,}1659)\cdot 100 = 2{,}10\%;$$

$$CO = (0{,}99/3{,}1659)\cdot 100 = 31{,}20\%;$$

$$H_2 = (1{,}682/3{,}1659)\cdot 100 = 53{,}20\%;$$

$$CH_4 = (0{,}014/3{,}1659)\cdot 100 = 0{,}40\%;$$

$$N_2 = (0{,}0449/3{,}1659)\cdot 100 = 1{,}5\%;$$

$$H_2O = (0{,}369/3{,}1659)\cdot 100 = 11{,}60\%.$$

3. Расход природного газа и кислорода на 1000 нм^3 конвертированного газа:

$$V_{\text{пг}} = (n^{\text{пг}}_{CH_4}\cdot 1000)/\Sigma n_i = (1{,}014\cdot 1000)/3{,}1659 = 320 \text{ нм}^3;$$

$$V_{O_2} = (n^{\text{пг}}_{O_2}\cdot 1000)/\Sigma n_i = (0{,}74\cdot 1000)/3{,}1659 = 234 \text{ нм}^3.$$

Вместо кислорода в качестве окислителя можно использовать углекислоту и водяной пар, содержащиеся в колошниковом газе. Колошниковый газ можно использовать в процессе после очистки и охлаждения. Достоинством способа является возможность вторичного использования в шахтной печи восстановителей, содержащихся в колошниковом газе, в результате чего снижается потребность в природном газе для конверсии.

Конверсия осуществляется либо в трубчатой печи рекуперативного типа (процесс Мидрекс), либо в реакторе регенеративного типа (процесс Пурофер). В реакторе рекуперативного типа процесс протекает в реакционных трубах из жаропрочной стали, заполненных кусковым глиноземистым материалом, пропитанным никелевым катализатором. Температура в межтрубном пространстве не превышает 1000–1100 °С, а температура конвертированного газа 800–900 °С. Практика показала, что для получения газа с низкой степенью окисленности и без примеси сажистого углерода температура углекислотной конверсии должна составлять 1200–1300 °С и более. Для этой цели применяют реакторы регенеративного типа.

Характеристика установок для конверсии природного газа, используемых для металлизации железорудного сырья, приведена в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Установки конверсии природного газа

Показатель	Паровая конверсия			Углекислотная конверсия (колошниковым газом)		Кислородная конверсия ИГ АН УССР
	Армко	ХиЛ	ВНИИМТ	Мидрекс	Пурофер	
Соотношение окислителя и природного газа	1,4/1	(2–3)/1	(1,2–1,3)/1	Нет св.	1/1	(0,65–0,7)/1
Тип конверсионного аппарата	Трубчатая рекуперативная печь	Трубчатая рекуперативная печь	Регенеративный насадочный	Трубчатая рекуперативная печь	Регенеративный насадочный	Газокислородная горелка
Число конверсионных аппаратов на одну установку	2	1	3	1	2	1
Число реакционных труб	96	Нет св.	–	160–288	–	–
Температура, °С:						
нагрева труб	1000–1100	1000–1100	–	1000–1100	–	–
нагрева природного газа	538	538	250–300	300–400	Без нагрева	Без нагрева
конвертированного газа	870	850	1000–1100	850–900	1250–1400	1200–1270
Газ для отопления конверсионного аппарата	Колошниковый	Смесь природного и отработанного восстановительного	Природный	Смесь природного и колошникового	Смесь природного и колошникового	–
Продолжительность периодов работы конверсионного аппарата, мин:						
нагрев	Непрерывно	Непрерывно	60	Непрерывно	30–40	Непрерывно
конверсия	Непрерывно	Непрерывно	30	Непрерывно	30–40	Непрерывно
Утилизация тепла дымовых газов	Получение пара	Получение пара	Не утилизируется	Нагрев воздуха для горения и колошникового	Нагрев воздуха для горения	–
Состав конвертированного газа, %:						
H_2	68,3	57,8	71,6*	40–60*	49,2	58–64*
CO	20,2	13,6	22,4	24–36	43,3	28–32
CH_4	1,1	3,5	2,8	3–6	2,5	0,5
CO_2	2,0	4,5	2,0	0,5–3,5	1,1	3–4
H_2O	8,4	20,6			1,4	

*На сухой газ.

Максимальное распространение получили каталитические реформеры рекуперативного типа (процессы ХиЛ, Мидрекс, Армко), что объясняется непрерывностью процесса и постоянством характеристик производимого газа (состав, температура), а также меньшим количеством газовой арматуры вследствие стабильного, а не циклического (как в случае регенеративных реформеров) характера процесса. Недостатком конверсии в рекуперативных реформерах является относительно низкая температура конвертируемого газа, ограничиваемая стойкостью реакционных труб.

Вместе с тем в процессе Мидрекс, в котором конверсия идет в трубчатом рекуперативном реформере в присутствии катализатора при 900–920 °С, получается газ с наиболее высоким восстановительным потенциалом $(CO+H_2)/(H_2O+CO_2)$ = 12–15 при минимальном количестве оборудования и высокой его надежности. Здесь огромную роль играет катализатор, так как скорость взаимодействия метана с окислителями (CO_2 и H_2O) в свободном объеме без катализатора очень мала: при 700 °С за 3 часа степень превращения метана составляет всего ~3%. А для получения восстановительного газа с содержанием 0,5% CH_4 необходимо иметь температуру в реакторе 1350–1400 °С, что совершенно невозможно иметь в данном реакторе.

Поэтому для увеличения скорости взаимодействия углеводородов с H_2O и CO_2 применяют никелевые катализаторы. Активность никелевых катализаторов очень высока и может достигать объемных скоростей (количество прореагировавшего природного газа в единице объема катализатора в единицу времени) 3500 $ч^{-1}$. На установках металлизации эта величина составляет 200–300 $ч^{-1}$, при этом достигается почти термодинамическое равновесие ($\Delta t_р$ = 2–5 °С) на выходе газа из реакционных труб реформера, которое определяется разницей между температурой газа на выходе из реформера ($t_ф$) и теоретической температурой газа данного состава, где смесь будет находится в химическом равновесии ($t_р$): $\Delta t = t_ф - t_р$. В связи с этим лимитирующими стадиями конверсии являются подвод реагентов и теплопередача.

Срок службы катализаторов реформера при правильной эксплуатации достигает 4 и более лет.

Исследования фирм «Халдор Топсе» и «Лурги» по конверсии в реакционных трубах позволили установить некоторые закономерности конверсии.

Условия эксперимента: труба была заполнена катализатором в следующем порядке (снизу вверх): 1200 мм инертной насадки, далее 5120 мм катализатора с содержанием ~ 5,5% Ni, верх 1600 мм высокоактивного катализатора с содержанием 11,5% Ni. Исследованы и рассчитаны температура по длине и сечению наружной и внутренней стенки

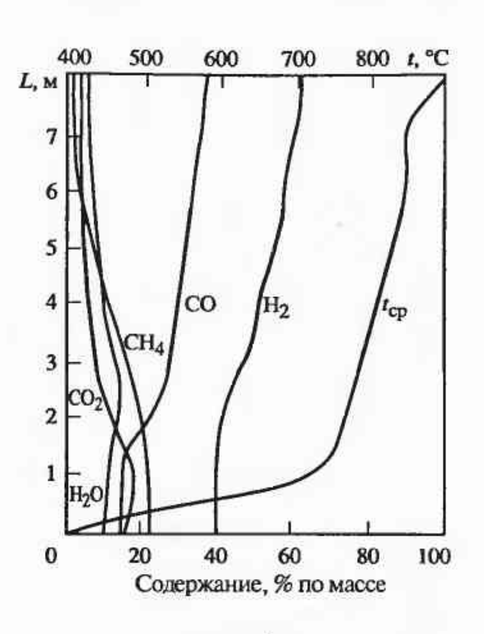


Рис. 3.2. Изменение температуры и состава газа по высоте реакционной трубы *L*

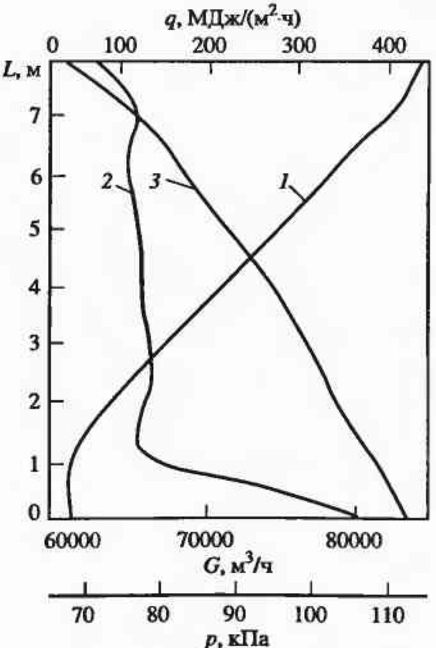


Рис. 3.3. Изменение потока газа *G* (*1*), удельного теплового потока *q* (*2*) и давления *p* (*3*) по высоте реакционной трубы *L*

трубы, состав и расход газа, съем тепла и перепад давления по длине трубы (рис. 3.2, 3.3). Смешанный газ, нагретый до 400 °С, вводится в реакционную трубу снизу. На участке инертной насадки происходит только нагрев газа от 400 до 750 °С. Как только затем газ попадает в

слой катализатора, приходит в равновесие реакция водяного газа: $H_2O + CO = CO_2 + H_2$, которая протекает при данных температурах с образованием H_2O, и только на высоте 2 м при 800 °С пары воды начинают расходоваться не конверсно. Примерно на том же уровне начинается реакция CH_4 с CO_2. По мере прохождения газа по трубе в нем уменьшается содержание окислителей и метана, увеличивается газовый поток, падает давление в слое.

При входе газа в слой высокоактивного катализатора реакции конверсии ускоряются, температура газа в результате этого падает, а количество тепла, передающегося через стенки трубы, увеличивается.

В качестве катализаторов конверсии углеводородов могут использоваться почти все металлы восьмой группы Периодической системы. В промышленности катализатором служит высокодисперсный никель, находящийся на носителе.

В зависимости от содержания никеля катализаторы делятся на: малоактивные (содержание никеля до 3%), средней активности (3–7%) и высокоактивные (7–15%). Это определяет их загрузку в реакционную трубу и эффективность использования. Активность катализатора обусловлена развитой поверхностью никеля, наличием микроискажений решетки кристаллов, наличием избыточных вакансий и т. п. При высоких температурах могут уменьшаться дисперсность активного металла и активность катализатора. Для предотвращения этого явления и сохранения в дисперсной форме никель наносят на керамический носитель. Его поверхность обеспечивает определенный размер частиц никеля и препятствует укрупнению этих частиц. В качестве носителя используют оксид алюминия с добавками.

Для улучшения свойств катализаторов (активности, селективности, стабильности) в них вводят различные вещества, называемые промоторами (стабилизаторами). Они могут оказывать как физическое воздействие (текстурные промоторы), так и химическое (структурные промоторы). Текстурные промоторы инертны, их частицы намного мельче частиц активной фазы катализатора. При внедрении они разделяют частицы металла и препятствуют их срастанию. Наиболее важные текстурные промоторы: SiO_2, ZrO, Cr_2O_3, MgO, TiO_2.

Структурные промоторы подавляют некоторые побочные реакции. Например, соли калия добавляют для уменьшения образования сажистого углерода. Щелочи в процессе конверсии неустойчивы, поэтому их связывают с небольшим количеством кремнезема.

Большое значение для эксплуатации реформера имеют форма и размер гранул катализатора. Они должны обеспечивать минимальное гидравлическое сопротивление потоку газа за счет высокой порозности слоя и максимальную передачу тепла в слое за счет высокой турбулентности потока.

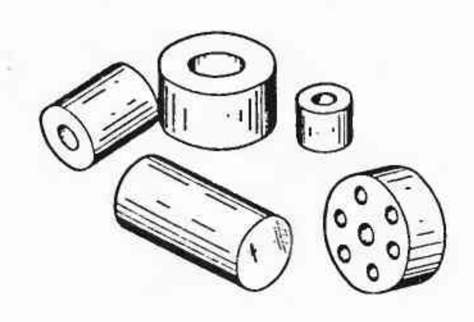


Рис. 3.4. Катализаторы различных форм, применяемые для конверсии углеводородных газов

Максимальный размер частиц катализатора ограничен диаметром реакционной трубы. Он должен быть <1/5 ее диаметра, что обеспечивает равномерную загрузку трубы катализатором. Минимальный диаметр ограничен перепадом давления. Оптимальный размер катализатора для труб диаметром 200 мм составляет 25—40 мм. Для увеличения турбулентности потока и порозности слоя таблетки катализатора изготавливают с отверстиями (рис. 3.4).

На процессы в реформере могут повлиять колебания содержания никеля в полученном от потребителя катализаторе. Колебания не должны превышать 1%. Недопустимые колебания содержания никеля ведут к искажению температурного поля реформера и сокращению срока службы катализатора.

Практически все катализаторы в процессе эксплуатации претерпевают необратимые структурные изменения: происходит перераспределение пор, их размеры возрастают. Структурные изменения значительны, если в катализаторе происходят фазовые превращения. Медленное снижение активности катализатора в результате изменения его структуры называют старением. Изменение пористой структуры обусловливается двумя процессами: кристаллизацией и спеканием. В области низких температур протекают главным образом процессы рекристаллизации: рост кристаллов, упорядочение их структуры, уменьшение шероховатостей, устранение дефектов решетки и т. д. В области высоких температур (950–1100 °С) происходит процесс спекания (срастание частиц). При этом уплотняется вся система с усадкой структуры. Это ведет к развитию процессов кристаллизации и дальнейшему уменьшению удельной поверхности катализатора.

В практике зарубежных фирм состояние катализатора в процессе эксплуатации оценивается условной величиной коэффициента активности, учитывающего количество, состав, давление и температуру конвертированного газа:

$$A = \Delta CH_4 \cdot K_{CH_4+H_2O}/t_{к.г}, \qquad (3.7)$$

где ΔCH_4 – количество метана, прореагировавшего в реформере в течение 1 ч, м^3; $K_{CH_4+H_2O}$ – константа, рассчитанная по составу и давле-

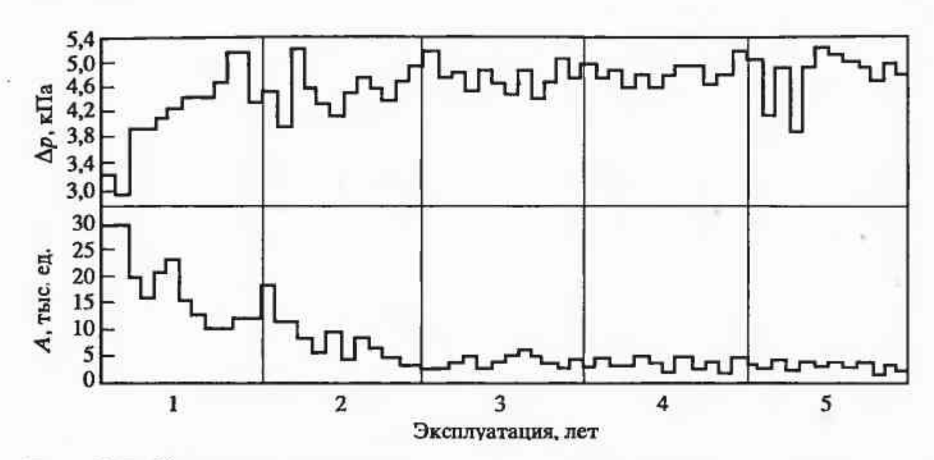


Рис. 3.5. Изменение активности катализатора *A* и сопротивления реакционных труб Δ*p* в процессе эксплуатации реформера

нию влажного конвертированного газа, $K_{CH_4+H_2O} = P_{CO}(PH_2)^3/P_{CH_4}P_{H_2O}$; $t_{к.г}$ – температура конвертированного газа, °С.

На рис. 3.5 показано изменение активности катализатора и сопротивления реакционных труб установки № 1 ОЭМК за пять лет. Катализатор значительно постарел, резкое снижение активности связано с постепенным зауглероживанием его, а повышение активности – с продувкой катализатора инертным газом. Изменение газопроницаемости катализатора связано как с его разрушением (общая тенденция к росту сопротивления), так и с зауглероживанием (рост сопротивления по мере зауглероживания и снижение после выжигания углерода).

Взаимодействие катализатора с серой. Сера присутствует в исходном природном газе в виде H_2S, COS, меркаптанов, тиофенов и т. д. Сера может поступать в питающий газ из зоны восстановления шахтной печи, где она переходит в колошниковый газ из железорудного материала.

Адсорбция сероводорода на никеле происходит быстро даже при низких температурах: $x\text{Ni} + H_2S \leftrightarrow \text{Ni}_xS + H_2$. С увеличением температуры равновесие сдвигается в сторону образования металлического никеля, т. е. возможность отравления серой уменьшается. Специалисты фирм «Халдор Топсе», «Лурги» и др., разрабатывающих новые катализаторы для конверсии углеводородов, считают, что для очень активных катализаторов сера в количестве 5–10 млн$^{-1}$ благоприятно влияет на их стойкость к зауглероживанию.

В случае высокого содержания серы в природном газе (>15 млн$^{-1}$) он должен проходить стадию очистки от сернистых соединений, которую ведут в специальных реакторах, пропуская газ через цеолиты и

оксид цинка. Отравление органическими сернистыми соединениями аналогично действию сероводорода.

Выделение углерода. В процессе эксплуатации катализаторов могут возникать условия, при которых из газовой фазы выделяется углерод в виде твердой фазы. Процесс образования углерода может протекать медленно, постепенно снижая активность катализатора, и быстро в течение нескольких часов или даже минут. При определенных условиях углерод можно удалить, восстановив первоначальную активность катализатора. Отложение углерода или процесс его удаления могут вызывать полное разрушение катализатора. Очевидно, что в ходе эксплуатации катализаторов вопросу образования углерода надо постоянно уделять внимание.

На катализаторе возможны следующие реакции образования углерода:

$$2CO = C + CO_2; \quad (3.8)$$

$$CO + H_2 = C + H_2O; \quad (3.9)$$

$$CH_4 = C + 2H_2. \quad (3.10)$$

Кроме этого, углерод может выделяться за счет пиролиза высших углеводородов:

$$C_2H_6 \leftrightarrow 2C + 3H_2; \quad (3.11)$$

$$C_3H_8 \leftrightarrow 3C + 4H_2, \quad (3.12)$$

что опасно при их большом содержании.

На рис. 3.6 показано, что осаждение углерода из газовой фазы за счет CO термодинамически возможно в интервале 400–700 °C, т. е. в нижней части реакционной трубы. С ростом температуры состав газа меняется (см. рис. 3.2 и 3.3 и реакций (3.8), (3.9) переходят в область удаления углерода). Что касается реакции (3.10), то выделение свободного углерода может наблюдаться тогда, когда газ прошел какое-то расстояние по реакционной трубе и нагрелся > 700 °C. При этом тенденция к образованию углерода тем больше, чем меньше соотношение H2O/CH4 и выше температура.

Реакции термического разложения этана (3.11) и пропана (3.12) в интервале 327–827 °C имеют отрицательную величину свободной энергии (–68 и –129 кДж/моль соответственно), что говорит о возможности выпадения углерода в указанном интервале температур.

Таким образом, существует возможность образования углерода из газовой фазы во всем интервале температур работающей реакционной трубы.

На практике выпадение углерода определяется не термодинамической возможностью реакций, а соотношением скоростей всех конкурирующих реакций, протекающих в объеме реакционной трубы.

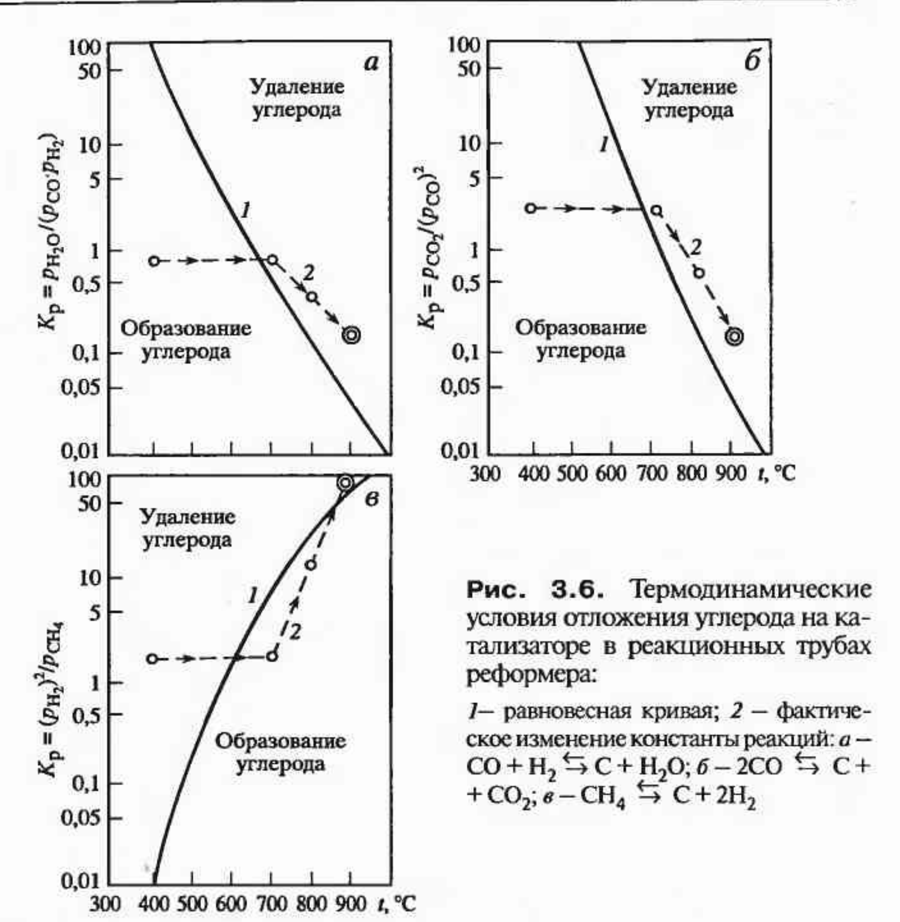


Рис. 3.6. Термодинамические условия отложения углерода на катализаторе в реакционных трубах реформера:

1 – равновесная кривая; *2* – фактическое изменение константы реакций: *а* – $CO + H_2 \leftrightarrows C + H_2O$; *б* – $2CO \leftrightarrows C + CO_2$; *в* – $CH_4 \leftrightarrows C + 2H_2$

Для снижения возможности выпадения углерода на катализаторе подбирают его активность на разных уровнях реакционных труб, состав и температуру газа. В нижней части реакционной трубы углерод может выпадать из газовой фазы исключительно за счет распада CO и крекинга (термического разложения) тяжелых углеводородов. Для ограничения этих реакций в нижнюю часть трубы помещают неактивную или малоактивную насадку для быстрого подогрева газа до 700 °C и более. В этой же части трубы на никелевом катализаторе даже при небольшом избытке водорода происходит гидрирование высших углеводородов:

$$C_2H_6 + H_2 = 2CH_4; \quad (3.13)$$

$$C_3H_8 + 2H_2 = 3CH_4. \quad (3.14)$$

В средней и верхней частях реакционной трубы возникают другие условия. Исчезает термодинамическая возможность разложения окси-

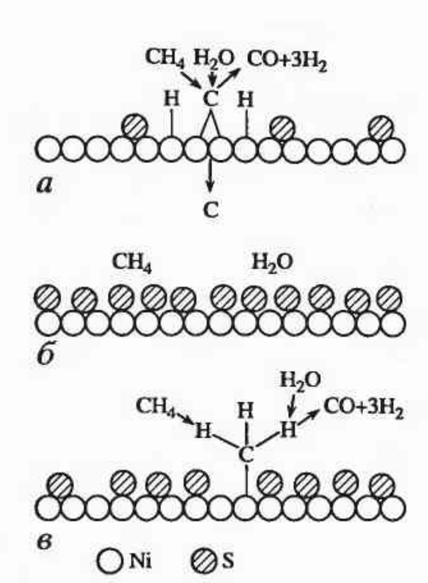


Рис. 3.7. Схемы влияния серы на сажеобразование

да углерода, но возникает опасность распада метана. Для ее предупреждения необходимо присутствие в газе определенного количества окислителей.

Скорость этих реакций увеличивается с повышением активности катализатора, она выше скорости выделения углерода при разложении метана. Однако при очень активном катализаторе, когда частицы металла расположены друг от друга на расстояниях, сопоставимых с размером молекул реагентов, при адсорбции молекулы природного газа и ионы углерода могут взаимодействовать с расположенными рядом активными центрами металла (рис. 3.7, *а*). В результате этого углерод не может взаимодействовать с окислителем и откладывается на катализаторе в свободном состоянии. Предупредить это явление можно, добавляя в газ серу. При блокировании серой всех атомов металла процесс конверсии прекращается (рис. 3.7, *б*). Когда часть активных центров блокирована серой, создаются условия для протекания процесса конверсии с достаточной скоростью без сажевыделения (рис. 3.7, *в*). На катализаторе могут образоваться три модификации углерода. Нитеобразный углерод, который не приводит к дезактивации никеля, но разрушает катализатор (за счет чего растет перепад давления реакционных труб), может образоваться при температурах > 447 °С, низком значении соотношения H_2O/C_nH_m, при отсутствии адсорбции пара, низкой активности катализатора или наличии в газе ароматических полимеров.

Капсуловидный углерод, обволакивающий частицы никеля, образуется за счет полимеризации C_nH_m на поверхности никеля при темпе-

ратурах < 447 °C, низких соотношениях H_2O/C_nH_m, наличии в газе ароматических полимеров и приводит к медленной прогрессирующей дезактивации никеля.

Пиролитический сажистый углерод образуется в результате термокрекинга углеводородов при температурах > 647 °C, низких соотношениях H_2O/C_nH_m, высоком давлении процесса конверсии и отлагается на поверхности никеля. Обволакивая кристаллы никеля, он дезактивирует его, что приводит к появлению «горячих» полос на реакционных трубах и росту их гидравлического сопротивления.

На основании теоретических и практических исследований можно дать некоторые рекомендации для предупреждения эффекта осаждения углерода.

1. Тщательно подбирать тип катализатора по высоте трубы.

2. При использовании природного газа с высоким содержанием метана применять катализаторы с высокой активностью.

3. В период эксплуатации реформера состав смешанного газа должен соответствовать следующему соотношению:

$$K_б = (CO_2 + H_2O)/(CH_4 + nC_nH_m) > 1{,}3, \quad (3.15)$$

где $K_б$ – коэффициент безопасности катализатора. Перед подачей газа в реакционные трубы он должен иметь температуру > 400 °C.

4. Содержание серы в конвертированном газе должно быть в пределах 2–5 млн$^{-1}$.

5. Оптимальное содержание CO_2 в колошниковом газе необходимо поддерживать в пределах 18–21%.

6. В случае использования природного газа, содержащего > 7% тяжелых углеводородов, в смешанный газ необходимо дополнительно подавать пар или очищенную воду.

7. В ходе эксплуатации необходимо контролировать температуру стенок реакционных труб, изменение активности катализатора, степень приближения к равновесию реакций конверсии.

8. Не допускать утечки масла из оборудования установки металлизации в технологический газ.

9. На период остановки реформера необходимо надежно отключать подачу природного газа на процесс.

Активность катализатора восстанавливают на холостом ходу реформера путем подачи через реакционные трубы инертного газа, содержащего 1–3% кислорода. Перед проведением этой операции рекомендуется понизить температуру в реформере на 20–30 °C ниже температуры холостого хода. В период выжигания углерода из катализатора нужно наблюдать температуру стенок реакционных труб. В случае их разогрева необходимо сократить количество подаваемого инертного газа.

Одним из наиболее перспективных направлений совершенствования технологии металлизации в шахтной печи является получение восстановительного газа в рабочем пространстве печи с целью снижения энергетических, эксплуатационных и капитальных затрат.

По имеющимся данным, в разработках существуют 2 направления:

1) схемы металлизации с подачей природного газа (ПГ) в смеси с газом, содержащим CO_2 и H_2O, в зону охлаждения или промежуточную зону печи. Соотношение $CH_4/(CO_2 + H_2O)$ находится в пределах 0,4–1,5, а доля природного газа, конвертируемого в шахтной печи, составляет 10–28% от общего количества, так как ни одним из известных приемов не удается ввести в печь количество тепла, необходимое для самориформинга;

2) схемы металлизации с вдуванием газа в зону восстановления, нагретого до 850–1000 °С, с соотношением $CH_4/(CO_2 + H_2O)$, близким к единице, и полным самообеспечением процесса продуктами конверсии в рабочем пространстве шахтной печи. Эта группа процессов представляется наиболее перспективной, так как позволяет вывести реформер из схемы установки.

В связи с этим ЦНИИЧерметом были изучены каталитические свойства железорудного сырья и оценка возможности самообеспечения процесса металлизации восстановительным газом. Основой этой технологической схемы является наличие каталитических свойств в отношении реакции конверсии и пиролиза природного газа у металлов VIII группы. Именно поэтому на первом этапе работы были исследованы каталитические свойства продуктов металлизации различных видов железорудного сырья в отношении реакции конверсии природного газа. Данные табл. 3.4 позволяют сравнить каталитические свойства губчатого железа и промышленных катализаторов для случая углекислотной конверсии газовой смеси, содержащей 55,9–61,0% H_2, 17,3–19,8% CH_4, 16,5–19,2% CO_2, 10,3% N_2 (восстановительный потенциал П = 1,5–1,8).

При испытаниях промышленного катализатора Халдор-Топсе и Реформекс было показано содержание CO_2 в газе после конверсии 1–1,4%. Свежевосстановленное неофлюсованное сырье ОЭМК обладает низкими каталитическими свойствами, и остаточное содержание метана было не ниже 16,7%, а CO_2 = 7,8–9,7% (П = 2,0–3,5), что соответствует составу газа после инертной насадки. Конвертированный газ высокого качества (восстановительный потенциал газа ОЭМК П = 9,5–15,0) был получен при использовании окатышей специального состава. Так, даже при увеличении интенсивности конверсии по метану в 2 и 4 раза остаточное содержание диоксида углерода составило 0–1%, а метана 0–3% соответственно. Это доказывает принципиальную возможность осуществления высокотемпературного про-

Таблица 3.4

Каталитическая активность материалов

Материал	Интенсивность конверсии, $ч^{-1}$	Температура, °С	Состав конвертированного газа, %		
			CH_4	CO_2	CO
Инертная насадка Al_2O_3	204	950	Нет св.	9–13	Нет св.
Катализаторы:					
Халдор-Топсе	204	950	Нет св.	1,0–1,4	Нет св.
Реформекс	204	950	Нет св.	1,0	Нет св.
Металлизованные окатыши:					
промышленные ОЭМК	492	800–1000	16,4–27,0	7,8–9,8	26,4–12,5
специальные	980–490	900–1000	3–0	1–0	40,0–45,1

цесса металлизации без реформера, с конверсией природного газа в рабочем пространстве шахтной печи.

Была исследована также каталитическая активность лабораторных и промышленных железорудных материалов в отношении реакций воздушной и углекислотной конверсии.

При исследовании промышленных окатышей показатели слоевой воздушной конверсии на этом виде сырья представили в виде линейных моделей:

степень конверсии метана

$$S = 0{,}377 - 0{,}000102I + 0{,}00158t_к - 0{,}322K - 0{,}0008It_в, \qquad (3.16)$$

где I – интенсивность конверсии по метану, $ч^{-1}$; $t_к$ – температура конверсии, °С; K – коэффициент избытка кислорода, доля ед.; $t_в$ – температура восстановления окатышей, °С.

Увеличение температуры конверсии способствует более полному протеканию процесса, а повышение интенсивности конверсии отрицательно влияет на его показатели.

С учетом влияния технологических факторов на полноту конверсии газа можно сделать следующие рекомендации по организации слоевой воздушной конверсии в рабочем пространстве шахтной печи:

1) коэффициент избытка окислителей (О/С) не должен превышать стехиометрического соотношения;

2) в качестве шихты рекомендуется не использовать окатыши специального состава;

3) температура поддерживается на уровне 900–1000 °С в зависимости от склонности шихты к спекообразованию;

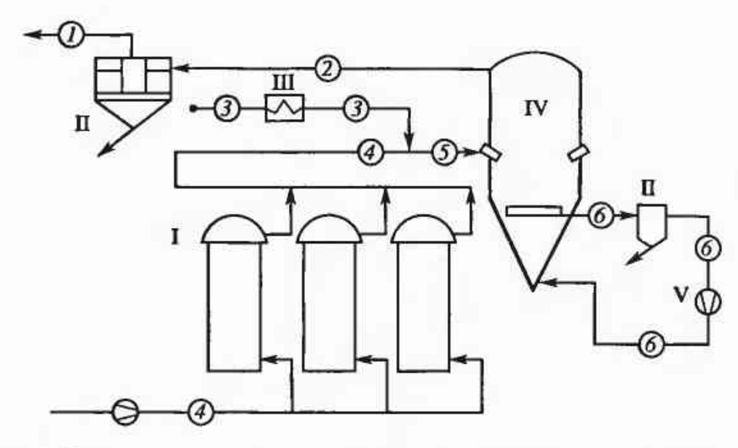


Рис. 3.8. Схема процесса металлизации железорудного сырья со слоевой воздушной конверсией природного газа:

I – блок воздухонагревателей; II – скрубберы; III – газонагреватель; IV – шахтная печь; V – компрессор. Технологические газы: *1* – топливный; *2* – колошниковый; *3* – природный; *4* – воздух; *5* – смешанный; *6* – охлаждающий

4) интенсивность конверсии регулируется в зависимости от требуемой производительности в пределах 300–1000 $ч^{-1}$.

Технологическая схема газопотоков процесса металлизации в шахтных печах со слоевой воздушной конверсией природного газа в слое металлизованных окатышей железорудного сырья (рис. 3.8) включает:

раздельный нагрев природного газа (до 400 °С) и воздуха (900–1000 °С), их смешение в фурменном приборе перед подачей в шахтную печь;

воздушную конверсию природного газа в слое металлизованных окатышей в прифурменной зоне противоточного шахтного агрегата и восстановление опускающихся железорудных материалов восходящими потоками горячих продуктов конверсии;

очистку колошникового газа от пыли и сброс его в топливную сеть комбината или частичную рециркуляцию восстановителей (CO, H_2);

горячее брикетирование металлизованного продукта.

Выбор типа конверсии обусловлен тем, что процесс в рассматриваемом интервале параметров слабоэкзотермичен, и наблюдается незначительное увеличение температуры конвертированного газа по сравнению с температурой исходной смеси 50–150 °С. В этом случае не создается дополнительных градиентов температур на горизонте фурм и не происходит серьезного искажения традиционного профиля температур по высоте шахты.

3.2.2. Получение восстановительного газа из жидкого топлива

Процессы получения восстановительного газа из жидкого топлива не отличаются от аналогичных процессов с применением газообразного топлива, однако имеют свои особенности. Так, если для метана отношение углерода и водорода (по массе) составляет 3:1, то для тяжелого жидкого топлива оно возрастает до 7:1. С увеличением этого отношения наблюдается тенденция к росту содержания в восстановительном газе, полученном кислородной конверсией, оксида углерода. При использовании метана в качестве топлива полученный конвертированный газ содержит 66,7% H и 33,3% CO, а при использовании тяжелого жидкого топлива 46% H_2 и 55% CO. Для восстановительного газа с повышенным содержанием CO характерна склонность к образованию сажистого углерода. Еще более благоприятные условия для выделения сажи создаются при применении воздушной конверсии жидких углеводородов, при которой до 30% топлива не газифицируется, что приводит к наличию в восстановительном газе до 57 г сажистого углерода на 1 $м^3$ сухого газа. Восстановительный газ, полученный в вертикальном реакторе, содержит 4% CO_2, 16% CO, 14% H_2, 4% CH_4, 62% N_2 и имеет температуру 1200 °C.

Помимо содержания в восстановительном газе сажистого углерода, существенным недостатком описанных процессов является также снижение восстановительной способности получаемого газа за счет присутствия в нем значительного количества азота, переходящего из воздуха.

Одним из наиболее эффективных способов получения восстановительного газа является высокотемпературная парокислородная конверсия жидкого топлива (газификация мазута), имеющая много общего с процессом неполного сгорания природного газа при 1400–1450 °C. Соотношение между окислителями и безводным мазутом составляет 0,7–0,85 $м^3$/кг и для пара 0,4–0,5 кг/кг мазута. На 1000 $м^3$ конвертированного газа расходуется 300–330 кг мазута, 120–140 кг пара и 210–240 $м^3$ кислорода. Получаемый при 1450–1550 °C газ содержит 45–46% H_2, 45–46% CO, 4–7% CO_2, до 0,5% CH_4 и 6–10% H_2O. Тепловое напряжение газогенератора составляет 5,8–9,2 $МВт/м^3$.

3.2.3. Газификация твердого топлива

Во многих регионах мира имеются значительные запасы низкосортных некоксующихся углей, пригодных для прямого восстановления. По этой причине (а также по причине роста цен и дефицита на природный газ) процессы металлизации с использованием твердого топлива оцениваются как наиболее перспективные. Они могут

базироваться как на непосредственном использовании угля в качестве восстановителя, так и на восстановительном газе, полученном из угля.

В отличие от газообразного и жидкого топлива твердое топливо можно использовать в процессах металлизации без особой предварительной подготовки. Например, при металлизации железорудных материалов во вращающихся печах и на конвейерных обжиговых машинах твердое топливо в качестве восстановителя подвергается лишь разделению по фракциям (дроблению и измельчению). Вместе с тем некоторые виды твердого топлива (бурые угли, лигниты и др.) в связи с высоким содержанием в них влаги и летучих требуют для своего использования подготовки, заключающейся в термическом разложении без доступа воздуха. В настоящее время разработаны способы подготовки бурых углей и лигнитов, но промышленного применения они в большинстве случаев не получили.

Несмотря на простоту подготовки, при выборе твердого восстановителя необходимо учитывать ряд требований. В первую очередь, к ним необходимо отнести реакционную способность твердого топлива. Угли с высокой реакционной способностью (бурые угли, лигниты), с одной стороны, приводят к повышению скорости процесса восстановления и степени металлизации, а также способствуют снижению температуры в печи; с другой стороны, требуется их повышенный расход на процесс в связи с их интенсивным выгоранием. Угли с низкой реакционной способностью (например, антрацит) действуют в обратном направлении, поэтому наиболее эффективным использованием твердого топлива в процессах металлизации железорудного сырья может быть применение смеси из низкореакционных и высокореакционных углей.

Большое значение для металлизации имеют также содержание в топливе золы, ее основность и температура размягчения, фракционный состав топлива и содержание серы в углях. Содержание золы не должно превышать 20%, при этом предпочтительными являются угли с основной породой. Температура размягчения золы, как правило, должна быть на 100–150 °С выше температуры слоя шихтовых материалов. Требования к содержанию серы в углях определяются конкретными условиями технологического процесса металлизации, но желательно, чтобы оно было как можно меньше, так как сера активно поглощается свежевосстановленным металлическим железом. Крупность угля для изготовления рудоугольных окатышей должна быть < 0,1 мм, для металлизации во вращающейся печи –примерно вдвое меньше крупности восстанавливаемой руды (окатышей), что связано, главным образом, с массообменом в печи и необходимостью последующего отделения топлива от металлизованного продукта.

Газификация твердого топлива для получения восстановительного газа может идти с участием в качестве окислителей технологического кислорода, водяного пара, углекислого газа по реакциям:

$$C + 0,5O_2 = CO + 117940 \text{ кДж};$$

$$C + H_2O = CO + H_2 - 124870 \text{ кДж};$$

$$C + CO_2 = 2CO - 166320 \text{ кДж}.$$

Поскольку содержание азота в газе является значительным, использовать в качестве окислителя воздух нецелесообразно.

Процесс газификации должен обеспечивать получение газа с высоким содержанием $CO+H_2$, <3% углеводородов, степенью окисления не более 5% и минимальным количеством серы, характеризоваться высокой степенью газификации углерода и низкой энергоемкостью. Условиями, обеспечивающими эффективность процесса, являются повышенное давление, обеспечивающее высокую удельную производительность самой установки и расположенных за ней скрубберов мокрой очистки; высокая температура газификации, способствующая росту скорости процесса и, соответственно, производительности установки и степени газификации углерода, уменьшению содержания вредных побочных продуктов, расплавлению шлака; возможность переработки всех типов углей независимо от их спекаемости.

Классическим примером использования газифицированного твердого топлива для восстановления железных руд является процесс Виберга (Швеция), в котором восстановительный газ, состоящий из 74% CO, 21% H_2, 3% CO_2, 1% H_2O, при 950 °С получают в электрическом газогенераторе в результате газификации кокса при помощи пара и углекислого газа, содержащегося в колошниковом газе шахтной печи. В настоящее время в промышленном масштабе применяются три способа газификации угля: в компактном слое при высоком давлении (способ Лурги), в вихревом потоке (способ Копперс-Тотцек) и в кипящем слое (способ Винклера). В последних двух способах используют газификацию углей при атмосферном давлении, что создает трудности по их совместимости с шахтными печами.

В 1970-х годах фирмой «Мидрекс» (Midrex, США) были проведены исследования с целью изучения возможности комбинированной работы установок газификации угля (со средней теплотой сгорания) этими способами с установками для производства губчатого железа процессом Мидрекс и разработаны соответствующие технологические схемы. В результате исследований было установлено, что с технической стороны нет препятствий для промышленной реализации всех трех тех-

нологических схем. Производственные расходы, исключая стоимость энергии, примерно одинаковы для всех процессов газификации. Удельный расход топлива и электроэнергии минимальный для процесса Лурги (15,9 ГДж и 442 кВт·ч в сравнении с 20,9 ГДж и 560 кВт·ч для процесса Копперс-Тотцек и 24,3 ГДж и 310 кВт·ч для процесса Винклера). Капитальные вложения отличаются не более чем на 10%. С точки зрения капитальных вложений целесообразно сооружение только крупных установок мощностью свыше 1 млн т/год губчатого железа. Однако даже в этом случае удельные капиталовложения почти в 3 раза выше, чем для установки, базирующейся на природном газе (295 и 100 дол. США соответственно). Это связано с тем, что газ, полученный из угля, необходимо подвергать дорогостоящей очистке от смол, масел, фенолов, угольной пыли, золы, конверсии для получения требуемого содержания CO и H_2, а также повторному нагреву перед подачей в восстановительный агрегат. С этих позиций промышленная реализация вышеуказанных технологических схем маловероятна.

Разработка новых, более экономичных способов газификации угля, наиболее активно ведется в США, ФРГ, Швеции и Японии. В США программа по разработке новых способов получения восстановительного газа из угля осуществляется Управлением по исследованию и развитию энергоресурсов США.

В конце 1970-х годов в этих странах были созданы процессы газификации второго поколения, которые, как правило, осуществляются при высоких давлениях и температурах и позволяют получать высококачественный газ, не требующий очистки от смол и других органических соединений; в некоторых случаях производимый газ можно сразу подавать на установку прямого восстановления («с одного нагрева»). Данные процессы характеризуются более высоким тепловым КПД и более низкими капитальными вложениями. К процессам второго поколения относят усовершенствованные процессы первого поколения: Лурги, Винклера (ХТВ), Копперс-Тотцек (Шелл-Копперс), Тексако, Сааберг-Отто, а также принципиально новые – KP, процессы с использованием плазмы и газификации угля в расплаве железа.

Ниже приведено описание процессов газификации угля второго поколения и дана их технико-экономическая оценка.

Процессы газификации угля в компактном слое

Одним из этих процессов, наиболее широко применяемых в промышленном масштабе, является процесс Лурги. Газификация угля осуществляется под давлением 2–3 МПа в слое шихты, движущейся противотоком к подаваемым в реактор снизу пару и кислороду и обра-

Таблица 3.5

Показатели работы генератора Лурги

Показатель	Режим работы	
	без расплавления золы	с расплавлением золы
Расход, объемн. ед.:		
пара	8,9	1,1
кислорода	1,0	1,0
Степень использования пара, %	60	100
Производительность по газу, ГДж/(м^2·ч)	48,3	159,0
Содержание в сыром газе, %:		
CO	24,6	60,6
H_2	39,8	27,8
CO_2	24,6	2,6
CH_4	8,7	7,6
C_nH_m	1,1	0,4
N_2	1,2	1,0
Теплота сгорания газа, ГДж/м^3	10,9	13,0
Эффективность газификации, %*	62,6	68,3

* Количество произведенного газа, ГДж × 100.

зующемуся газу. Преимуществами данного процесса являются высокая производительность установок и низкий расход кислорода, недостатками – необходимость принимать меры для предупреждения спекания углей, низкая температура получаемого газа и содержание в нем побочных продуктов: смолы аммиака, фенолов. Работы по дальнейшему совершенствованию процесса ведутся в направлении увеличения размеров и энергетической мощности газогенераторов – сооружения генераторов производительностью по углю до 75 т/ч (вместо 50 т/ч для эксплуатируемых в настоящее время), повышения давления (до 10 МПа) и повышения температуры процесса.

Фирмой «Бритиш гэс» (British Gas, Великобритания) в конце 1970-х годов создан опытный газогенератор с шахтой диаметром 1,8 м, работающий под давлением 2,5 МПа в режиме с ошлакованием золы. Такой режим способствует повышению удельной производительности газогенератора в 3 раза, значительному снижению расхода пара. Уменьшение доли пара в газифицирующем агенте позволяет получать газ с высоким содержанием окиси углерода при очень низком содержании двуокиси углерода.

В табл. 3.5 приведено сравнение показателей работы газогенератора Лурги в двух режимах.

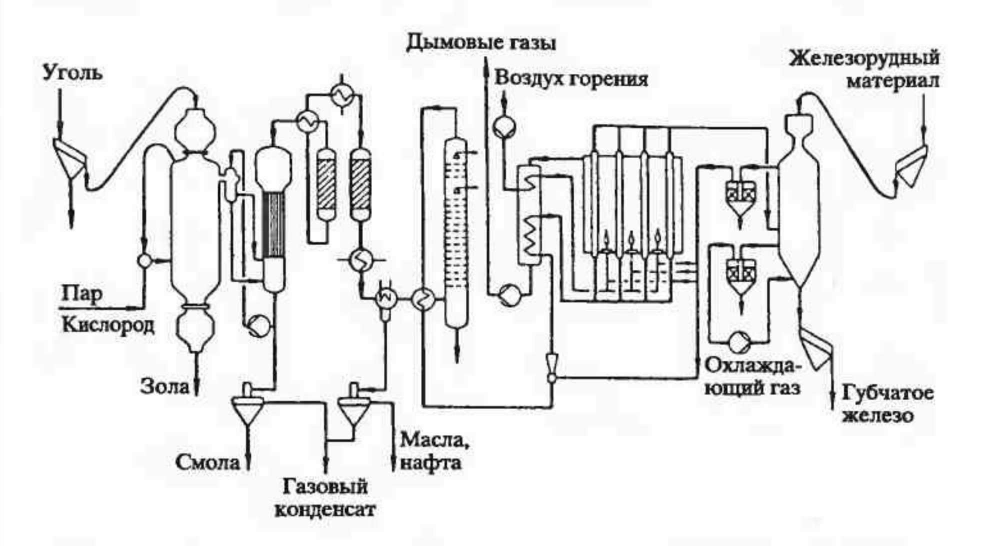


Рис. 3.9. Технологическая схема производства губчатого железа на комбинированной установке Лурги–Мидрекс

Наряду с ожидаемой более высокой удельной производительностью важным преимуществом газогенератора с выпуском жидкого шлака является возможность газификации углей с низкой реакционной способностью или с низкой температурой плавления золы. Кроме того, обеспечивается возможность варьирования в широких пределах соотношения содержаний водорода и окиси углерода в газе. Благодаря резкому сокращению количества непрореагировавшего водяного пара могут быть значительно уменьшены размеры установки для осушки газа.

Фирмами «Лурги» (Lurgi, ФРГ), «Бритиш гэс» и консорциумом фирм США разрабатывался проект демонстрационной установки газификации угля процессом Лурги с ошлакованием золы.

При комбинации процесса газификации под давлением с процессом прямого восстановления необходимо охлаждение сырого газа и его очистка от двуокиси углерода и сероводорода. Сырой газ целесообразно подвергать конвертированию. Очищенный газ высокого давления можно использовать, например, для сжатия в струйном компрессоре колошникового газа, рециркулируемого в шахтную печь. На рис. 3.9 показан вариант технологической схемы для комбинированной установки на базе процессов Лурги и Мидрекс. Общий расход энергии на такой установке ориентировочно составит около 17 ГДж/т губчатого железа. На установке Мидрекс с использованием газа расходуется около 11 ГДж/т губчатого железа.

Процессы газификации угля в вихревом потоке

Данные процессы осуществляются при высоких давлениях и температурах в прямоточных реакторах при совместной подаче угля с газифицирующими агентами – паром и кислородом. Преимуществами процессов в вихревом потоке по сравнению с процессами в компактном слое является возможность использования различных сортов углей, высокая температура получаемого газа и отсутствие в нем смолы и фенола. Однако требуется большой объем работ по подготовке угля – измельчению его до нужной крупности. Отрицательным фактором является также замедление скорости реакций на выходе из реактора, в связи с чем становится невозможной полная газификация углерода даже при условии взаимодействия с ним всего кислорода. Степень газификации углерода определяется продолжительностью пребывания реагирующих веществ в реакторе и, следовательно, его размерами. По данным Горного бюро (США), степень газификации углерода процессами в вихревом потоке в каменном угле может достигать 85%, в буром угле – 95%. Так, при температуре угля и кислорода 25 °С, температуре пара 820 °С степень газификации углерода бурого угля составляет 90%.

Рабочая температура процесса определяется общим энергетическим балансом, учитывающим тепло экзотермических реакций углерода с кислородом, эндотермических реакций углерода с паром, теплосодержание реагентов и продуктов реакций, а также тепловые потери, состав получаемого газа – смещением равновесия реакции водяного газа.

Для обеспечения оптимальных рабочих параметров процесса и высокого содержания CO+H2 в газе содержание влаги в угле не должно превышать 5%.

К процессам в вихревом потоке относятся процессы Шелл-Копперс, Тексако, Сааберг-Отто.

Процесс Шелл-Копперс разработан на основе известного процесса газификации угля Копперс-Тотцек и опыта, полученного фирмой «Шелл» (Shell, США) при газификации мазута под давлением. Он представляет собой автотермический процесс газификации угольной пыли кислородом или воздухом и водяным паром. Уголь после сушки и измельчения (содержание фракции 90–0 мкм должно составлять 90%) под высоким давлением вдувается в реакционное пространство в прямотоке с газифицирующими агентами. Рабочее давление составляет около 3 МПа, температура газа на выходе из реактора 1400–1500 °С.

Зола выделяется в виде шлака в системе охлаждения под реактором. Содержание углерода в шлаке очень низкое. Остаточная зола вы-

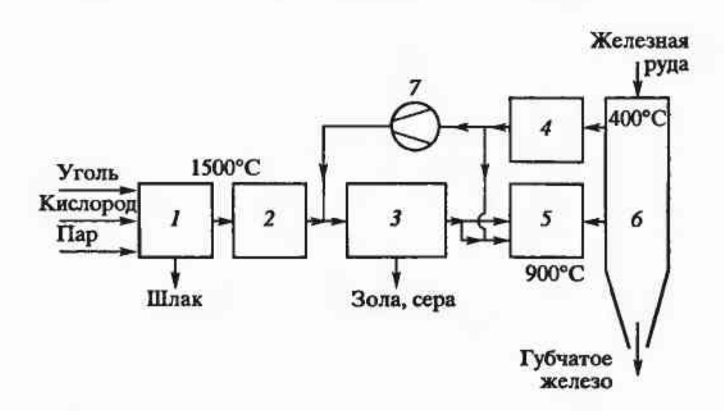


Рис. 3.10. Технологическая схема производства губчатого железа с использованием восстановительного газа, полученного процессом Шелл–Копперс:

1 – газогенератор; *2* – котел-утилизатор; *3* – оборудование для очистки газа от твердых частиц золы и серы; *4* – холодильник колошникового газа; *5* – подогреватель газа; *6* – шахтная печь; *7* – компрессор рециркулируемого газа

носится из реактора потоком газа в виде летучей золы. Для затвердевания золы на выходе из реактора предусмотрена зона резкого охлаждения газа. Затем газ проходит через котел-утилизатор, где может быть получен перегретый пар давлением до 10 МПа, и очищается от пыли в скруббере мокрой очистки. Содержание пыли в газе снижается до менее 1 мг/м^3. Охлажденный и очищенный от пыли газ содержит еще соединения серы, следы аммиака и цианистого водорода, которые необходимо удалить в случае использования его в качестве газа-восстановителя. На рис. 3.10 приведена схема процесса прямого восстановления железной руды с использованием газа-восстановителя, получаемого способом Шелл-Копперс. При данной технологии имеются возможности утилизации тепла и использования оборотного газа.

Процессом Шелл-Копперс можно газифицировать различные виды твердого топлива – любые угли (в том числе нефтяной кокс) с содержанием золы до 40% и серы до 8%. Для повышения экономичности процесса, в частности для снижения расхода кислорода и улучшения качества получаемого газа, уголь подсушивают до влажности 2–8%. Получаемый газ содержит до 95% $CO + H_2$. При этом достигается высокая производительность и высокий тепловой КПД. С 1979 г. на заводе фирмы «Шелл» в Гамбурге (ФРГ) работает демонстрационная установка производительностью по углю 150 т/сут. Она предназначена для исследования возможности газификации углей различных типов, в том числе бурого, и получения данных, необходимых для проектирования и сооружения более крупной демонстрационной установки производительностью по углю 1000 т/сут.

Производительность установки в Гамбурге по сырому газу составляет около 2000 $м^3$/т каменного угля, теплота сгорания газа при газификации кислородом – 11,3 МДж/кг, тепловой КПД около 80%. Ниже приведены показатели ее работы в начальный период эксплуатации:

Давление, МПа	1,94
Расход:	
угля, т/ч	4,4
кислорода, $м^3$/ч	2860
Отношение O/C	1,01
Производство газа, $м^3$/ч	9500
Степень газификации углерода, %	99
Содержание в газе, %:	
CO	65,2
H_2	25,5
CO_2	0,8
H_2S	0,3
N_2 и прочих газов	8,2.

При вторичном использовании золы можно добиться 100%-ной газификации угля и всю золу получить в виде гранулированного шлака.

Процесс Тексако разработан фирмой «Тексако» (Texaco), США, и усовершенствован фирмами «Рурхеми» (Ruhrchemie) и «Рурколе» (Ruhrkohle), ФРГ. С 1978 года на заводе фирмы «Рурхеми» в Оберхаузен-Хольтене работает демонстрационная установка для газификации угля процессом Тексако производительностью по углю 6 т/ч (по очищенному синтез-газу 10 тыс. $м^3$/ч). В ее состав входят участки подготовки угля, его газификации и утилизации тепла отходящих газов. Установки для подготовки угля и утилизации тепла отходящих газов разработаны фирмами «Рурколе» и «Рурхеми». Газификация проводится в высокопроизводительном реакторе, обеспечивающем хороший контакт между твердой и газовой фазами, при высоких температуре, давлении и низком расходе пара. Мелкий уголь естественной влажности или в виде суспензии с оборотной водой (при необходимости добавляют свежую воду) подвергается мокрому измельчению. Суспензия, которая может содержать соответствующие присадки, улучшающие ее текучесть, подается из резервуара с мешалкой с помощью насоса к горелке, находящейся в головке реактора, футерованного керамическими материалами. В реакторе уголь автотермически газифицируется кислородом в вихревом потоке при температуре около 1500 °C. Образующийся газ и шлак проходят сверху вниз через реактор и поступают в систему утилизации тепла. На первой ее ступени газ проходит через радиационный котел, где охлаждается до температуры ниже температуры плавления золы. Там же осаждаются крупные частицы золы. При повороте газового потока во вторую ступень охлаждения зола попада-

ет в водяной бассейн, расположенный в нижней части радиационного котла, и периодически выгружается через систему шлюзовых камер. Газ, содержащий небольшое количество уже затвердевшей мелкой золы, поступает в конвективный охладитель. На обеих ступенях охлаждения физическое тепло газа используется для получения технологического пара высокого давления. Охлажденный газ проходит через многоступенчатый скруббер мокрой очистки для удаления мелкой пыли и окончательного охлаждения и направляется в абсорбер для удаления кислых газов – CO_2, H_2S, COS. Фракции крупной золы, богатые углеродом, из промывочной воды скруббера возвращают в процесс газификации, фракции, бедные углеродом, поступают на дальнейшую переработку или в отвал.

При эксплуатации демонстрационной установки были получены удовлетворительные результаты. Некоторые показатели ее работы превышали проектные. Были опробованы угли пяти сортов из Рурского бассейна: обычные рядовые угли с содержанием серы 0,8–1,1% и летучих 16–32% и сгущенный мелкодисперсный шлам из системы углеподготовки. При газификации этих углей осложнений не возникало, степень газификации углерода была достаточно высокой. Некоторые трудности испытывали при суспензировании лигнитов, которые поглощали большое количество воды. Успешная работа установки зависела от бесперебойной подачи водной суспензии угля. Установка характеризуется устойчивым режимом работы и легко поддается управлению: нагрузку можно регулировать в широком диапазоне. Ниже приведены показатели ее работы:

Производительность по углю (сухому), т/ч	1,4–6,9
Степень газификации углерода, %	99
Температура в реакторе, °С	1350–1500
Давление в реакторе, МПа	1,8–3,0
Концентрация угля в суспензии, %	70
Содержание фракции +90 мкм, %	14–60
Расход кислорода, $м^3/1000\ м^3$ газа	370
КПД газификации, %:	
без возвращения остаточного углерода в процесс	74
с учетом производства пара	90
Производство газа, тыс. $м^3/ч$	12
Нагрузка по сравнению с проектной, %	20–120

На рис. 3.11 приведена разработанная фирмой «Мидрекс» технологическая схема производства губчатого железа процессом Мидрекс с использованием газа, полученного процессом Тексако. Газ не подвергается дополнительно конверсии и после нагрева до температуры восстановления непосредственно вдувается в шахтную печь. Колошниковый газ шахтной печи охлаждается, промывается в скруббере и ком-

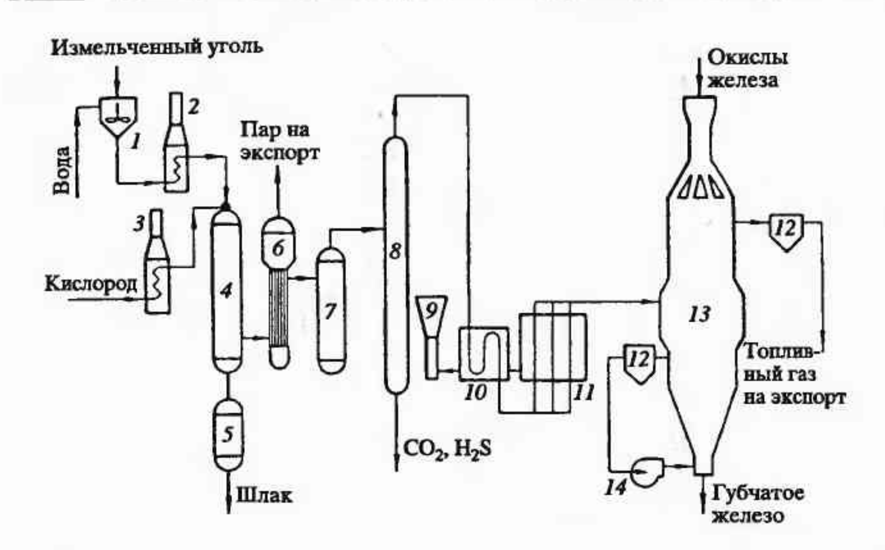


Рис. 3.11. Технологическая схема производства губчатого железа на базе процессов Мидрекс и Тексако:

1 – резервуар с угольной суспензией; *2* – подогреватель суспензии; *3* – подогреватель кислорода; *4* – газогенератор; *5* – бункер шлака; *6* – котел-утилизатор; *7* – оросительный холодильник; *8* – установка для отмывки кислых газов способом Ректисол; *9* – дымовая труба; *10* – подогреватель газа; *11* – нагреватель газа; *12* – скруббер; *13* – восстановительная шахтная печь; *14* – компрессор

примируется. Он может продаваться на сторону в качестве топливного газа или рециркулироваться в шахтную печь после отмывки от углекислого газа. Производство топливного газа теплотой сгорания 8,4 МДж/м^3 составляет около 1200 м^3/т губчатого железа. Он содержит 32% CO, 33% H_2, 28% CO_2, 6% H_2O и 1% N_2. Дымовые газы нагревателя восстановительного газа используются для его подогрева и нагрева воздуха горения. Кроме топливного газа, в качестве побочного продукта получают также на 1 т губчатого железа, 2,4 т пара давлением 1 МПа, который пригоден для низкотемпературного нагрева или производства электроэнергии.

По данным фирмы «Мидрекс», капитальные затраты на комбинированную установку Мидрекс–Тексако производительностью 675 тыс.т/год губчатого железа составляют 250 млн. дол. США. На производство 1 т губчатого железа требуется 1,45 т железорудного сырья, 30 ГДж угля, 450 кВт·ч электроэнергии; трудозатраты составляют 0,6 чел.-ч, расходы по эксплуатации и техническому обслуживанию 7 дол. США. При этом производятся 10,1 ГДж топливного газа и 5,0 ГДж пара на экспорт.

Процесс Сааберг-Отто является усовершенствованным процессом Руммеля. Его важное отличие от других процессов состоит в том, что газификация угля происходит преимущественно над шлаковой ванной в зоне высокой турбулентности. Над поверхностью ванны создается поток, состоящий из газифицируемого материала, жидких и тестообразных частиц шлака, а также газообразных материалов. Это обеспечивает интенсивное протекание процессов тепло- и массообмена, достижение высокой пропускной способности в небольшом объеме и в результате высокий КПД. Температура газификации составляет 1650–2400 °С, давление – 2,55 МПа.

Эффективность работы установки не зависит от свойств применяемого угля: его способности к спеканию, крупности, зольности, температуры плавления золы и др.

Уголь измельчается до крупности менее 3 мм и высушивается до влажности не более 2%. Затем пневматически со скоростью 20 м/с через четыре наклонных относительно поверхности ванны сопла подается на ванну. В результате косой тангенциальной подачи (два сопла подают материал на наружную, а два – на внутреннюю части поверхности) шлаковая ванна приходит во вращение. Благодаря действию системы охлаждения, ванна примерно на две трети заполнена затвердевшим шлаком, на котором вращается жидкий шлак. Кислород и пар также подаются в эту зону реактора (первая ступень). Газы вместе с потоками угля распределяются по четырем соплам с помощью соответствующей системы регулирования. На первой ступени реактора происходит первое отделение негорючих компонентов из получаемого газа и их связывание в шлак. Избыток жидкого шлака через перелив уходит в систему гранулирования шлака. Газ и тонкодисперсные жидкие частицы шлака поднимаются по шахте реактора, проходят зону «успокоения» (вторая ступень), в которой стабилизируется аэродинамика потока и протекают преимущественно гомогенные реакции.

На выходе из зоны «успокоения» в реактор вдувают рециркулирующий охлажденный технологический газ (третья ступень) и неочищенный газ охлаждают до температуры ниже точки плавления золы, чтобы затвердели жидкие и тестообразные частицы. Иначе возникла бы опасность забивания газового канала осаждающимися частицами.

Газ выходит из верхней части реактора при температуре 850 °С и проходит через горячий циклон, в котором из него удаляются затвердевшие частицы. К циклону примыкает котел-утилизатор для производства перегретого пара. Выходящий из котла-утилизатора газ с температурой 280 °С поступает в систему фильтров горячего газа, где он очищается до содержания пыли менее 10 мг/м^3.

Далее предусмотрены охлаждение газа в струйном охладителе и десульфурация.

Получаемый сырой газ состоит на 80–90% из $CO+H_2$ и не содержит нежелательных побочных продуктов, а также веществ, загрязняющих окружающую среду. Регулируя отношение кислорода к пару, можно изменять содержание окиси углерода и водорода в газе.

С 1979 года в Фольклингене, ФРГ, работает демонстрационная установка фирмы «Сааберг-Докт.Отто» (Saaberg-Dr.Otto) производительностью по углю 11 т/ч (по газу 22 тыс.$м^3$/ч). Результаты опытных кампаний были удовлетворительными. В последние годы подбирались оптимальные режимы работы при использовании углей различных типов.

Газ, получаемый процессом Сааберг-Отто, может быть использован на установках прямого восстановления. С энергетической и экономической точек зрения его предпочтительнее применять в восстановительных печах, работающих на смеси $CO+H_2$ при высокой температуре и низком давлении. Газ, выходящий из газогенератора, можно подавать в печь без промежуточного охлаждения. Для решения проблемы очистки горячего газа и его десульфурации используют, в частности, свойства вращающейся шлаковой ванны, которая связывает инертные

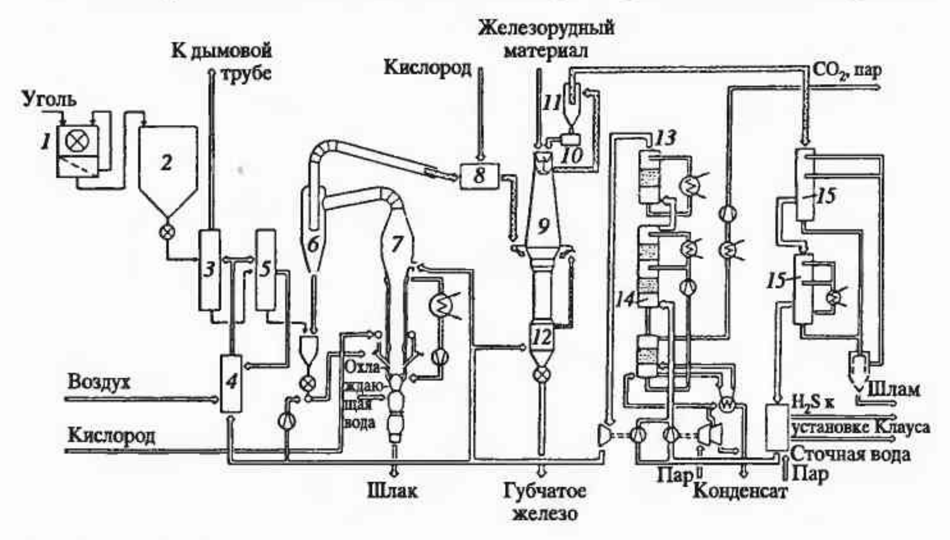


Рис. 3.12. Технологическая схема производства губчатого железа с использованием восстановительного газа, полученного процессом Сааберг-Отто:

1 – оборудование для измельчения и грохочения угля; *2* – бункер угля; *3* – сушилка; *4*, *8* – камеры сжигания; *5* – реактор для карбонизации угля; *6* – обеспыливатель; *7* – газогенератор; *9* – восстановительная печь; *10* – окомкователь; *11* – циклон; *12* – зона охлаждения губчатого железа; *13* – холодильник газа; *14* – абсорбер CO_2; *15* – холодильники

частицы, а при добавке некоторых присадок поглощает сернистые соединения.

На рис. 3.12 приведен один из вариантов технологической схемы комбинированной работы установок газификации угля процессом Саберг-Отто и прямого восстановления производительностью 60 т/ч губчатого железа. Она включает секции подготовки угля, его газификации и производства пара, восстановления руды и утилизации тепла колошникового газа восстановительной печи. Сырой газ из газификатора обеспыливается, отмывается от H_2S и CO_2, подогревается и подается на восстановление. Восстановительный газ содержит: 59,56% CO, 3,00% CO_2, 27,43% H_2, 1,81% H_2O, 0,17% CH_4, 0,04% H_2S, 7,99% N_2. Теплота сгорания газа составляет 10,5 МДж/$м^3$. Для получения 1 т губчатого железа со степенью металлизации 95% требуется 1709 $м^3$ восстановительного газа. Производство восстановительного газа составляет 102721 $м^3$/ч.

Процессы газификации угля в кипящем слое

Процесс Винклера – наиболее распространенный процесс газификации в кипящем слое. За рубежом этим процессом работает около 40 промышленных установок. В конце 1970-х годов фирмой «Райнишен Браунколенверке» (Reinischen Braunkohlenwerke, ФРГ) была завершена разработка усовершенствованной высокотемпературной модификации процесса, получившей название процесса ХТВ. С 1978 года на предприятии фирмы в Рейнском бассейне работает опытная установка ХТВ для газификации бурого угля. Она имеет следующие характеристики:

Производительность:	
по углю (сухому), кг/ч	1000
по газу, $м^3$/ч	1500
Давление, МПа	1,0
Температура, °C	1100

В качестве газифицирующего агента используется парокислородная смесь или воздух. На установке проводятся работы по усовершенствованию процесса в следующих направлениях:

- повышение степени газификации углерода путем вторичного использования осажденной пыли, а также повышения температуры газификации;
- увеличение производительности путем газификации под давлением;
- повышение температуры для улучшения качества газа (повышение выхода $CO+H_2$, снижение до минимума содержания CH_4).

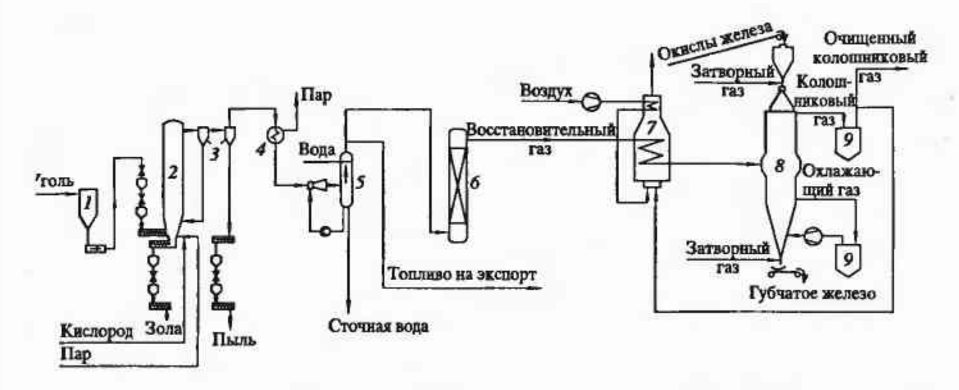


Рис. 3.13. Технологическая схема производства губчатого железа на базе процессов Мидрекс и ХТВ:

1 – бункер угля; *2* – газогенератор; *3* – циклоны; *4* – котел-утилизатор; *5* – скруббер мокрой очистки; *6* – оборудование для очистки от кислых газов; *7* – газонагреватель; *8* – шахтная печь; *9* – скруббер

Процесс ХТВ был выбран фирмой «Корф энджиниринг» (Korf Engineering, ФРГ) для разработки на его основе технологии производства губчатого железа в шахтной печи Мидрекс. Выбор основывался на таких преимуществах процесса ХТВ, как обеспечение максимального тепло- и массопереноса в ходе газификации; возможность газификации различных типов угля; возможность получения газа, не содержащего вредных побочных продуктов (органических соединений) и не требующего дополнительного конвертирования с целью достижения требуемого состава; относительно низкие капитальные и эксплуатационные затраты.

На рис. 3.13 приведена технологическая схема производства губчатого железа. Уголь из промежуточных бункеров пневмотранспортом подается к накопительному бункеру загрузочной системы с отсечными затворами, в котором создается повышенное давление инертного газа. Когда требуемое давление достигается, открывается отсечной клапан бункера и уголь шнековым питателем подается в газогенератор. Скорость подачи регулируется скоростью вращения шнека. Работа загрузочной системы полностью автоматизирована.

Газогенератор представляет собой цилиндрическую емкость с конической нижней частью, футерованную изнутри огнеупорным материалом. Кислород и пар вдуваются через несколько радиально расположенных сопел ниже уровня подачи угля с целью создания кипящего слоя и выше слоя с тем, чтобы поднять температуру процесса для увеличения степени газификации угля и выхода газа. Давление соста-

вляет 1 МПа. Температура процесса определяется реакционной способностью и поведением золы угля. Крупные частицы пыли, выносимые газом, удаляются из него в первом циклоне и рециркулируются в газогенератор. Затем газ поступает на очистку во второй циклон.

Зола непрерывно удаляется из нижней части генератора охлаждаемым шнековым конвейером и поступает в бункер с отсечными затворами. Выгрузка золы осуществляется с помощью такой же системы, которая применяется для загрузки угля в газогенератор, но работающей в обратной последовательности. Пыль у второго циклона разгружается аналогичным способом. Остаточное содержание угля в золе и пыли около 10%.

Горячий газ охлаждается в теплообменнике, представляющем собой газотрубный котел-утилизатор. Вырабатываемый пар высокого давления используется для энергетических потребностей завода. Затем газ поступает в охлаждающую камеру, после чего очищается от пыли в скруббере Вентури и подвергается очистке в мокром скруббере.

Очищенный газ имеет требуемое соотношение $CO : H_2$, примерно равное единице. Перед подачей на установку прямого восстановления из него удаляют кислые газы химической очисткой, проводимой при давлении около 1 МПа. Извлеченный H_2S направляют на установку Стретфорда для получения серы, CO_2 используют на установке в качестве затворного и инертного газов. Затем восстановительный газ нагревают до 850 °С в теплообменнике, обогреваемом очищенным колошниковым газом, и вдувают в печь.

Колошниковый газ, имеющий на выходе из печи температуру около 400 °С, охлаждается до 35 °С и очищается от пыли в скруббере. Остаточное содержание пыли в газе ниже 10 мг/м^3. Его теплота сгорания составляет примерно 8400 кДж/м^3 (минимальное значение). Часть газа используется для нагрева восстановительного газа и выработки пара. Остальной газ может продаваться на сторону или рециркулироваться в шахтную печь после предварительного смешивания с газом из газогенератора.

Ниже приведены расходные показатели процесса на 1 т металлизованного продукта при использовании угля с теплотой сгорания 25 МДж/кг:

Энергия, ГДж	16,8
Уголь, т	0,7
Кислород, м^3	244
Технологическая вода, м^3	1,92
Пар низкого давления, т	0,37
Электроэнергия, кВт·ч	91
Железная руда, т	1,45

Фирмой «Корф энджиниринг» проведена экономическая оценка производства металлизованных окатышей на базе рассмотренной технологии для установки производительностью 600 тыс.т/год. Было показано, что сооружение такой установки целесообразно при условии продажи всего колошникового газа (в качестве топливного газа) на сторону. Если установка прямого восстановления является составной частью передельного завода, этот газ может быть использован для отопления нагревательных печей сталеплавильного цеха.

Капитальные затраты на установку (включающую кислородную станцию) составляют 186 млн. дол. США, тогда как для аналогичной по производительности установки, работающей на природном газе, они составляют 100 млн. дол. США. Однако эксплуатационные затраты на 1 т металлизованных окатышей при относительно низких ценах на энергию (2,5 дол./ГДж газа и 25 дол./т угля) сопоставимы. При более высоких ценах возрастают преимущества технологии, базирующейся на угле.

Таким образом, резкий рост цен на природный газ вызвал закрытие ряда установок для производства губчатого железа за рубежом, например в США, Канаде, Великобритании и ФРГ, и одновременно явился фактором, стимулирующим разработку процессов прямого восстановления, базирующихся на твердом топливе.

Дефицит природного газа, ощущаемый сейчас в промышленно развитых странах, в будущем будет усиливаться в связи с быстрым истощением его запасов. В то же время во многих регионах имеются значительные ресурсы низкосортных некоксующихся углей, пригодных для прямого восстановления. По этой причине процессы с использованием твердого топлива оцениваются как наиболее перспективные. Они могут базироваться как на непосредственном использовании угля в качестве восстановителя, так и на восстановительном газе, полученном из угля. Первые, осуществляемые в основном во вращающихся трубчатых печах, получили ограниченное промышленное распространение по причинам технического и экономического характера; вторые находятся в стадии проектных, опытных или опытно-промышленных разработок.

ПОЛУЧЕНИЕ ГУБЧАТОГО ЖЕЛЕЗА

Процессы получения губчатого железа осуществляются при умеренных температурах с использованием газообразного или твердого восстановителя в различных агрегатах: шахтных, трубчатых, туннельных, муфельных, отражательных, электронагревательных печах, ретортах периодического действия, конвейерных машинах, реакторах с кипящим слоем и др. Иногда эти агрегаты соединены в комплексы, в которых наиболее часто сочетаются с электропечью (электродоменной или дуговой), для получения жидкого металла (чугуна и стали).

Чаще всего губчатое железо применяют как высокочистую добавку к стальному лому, а также для замены лома в случае его дефицита или высоких цен. Однако повышение цен на лом не является главной причиной возросшего интереса к губчатому железу. Наиболее стабильный спрос на него отмечается в странах с недостаточными мощностями доменного производства и поставками стального лома. Меньшую роль в производстве металла губчатое железо играет в промышленно развитых странах Европы, в Японии и США, где железная руда, стальной лом и твердое топливо продолжают оставаться достаточно дешевыми, что обеспечивает производство чугуна при более низких затратах, чем производство губчатого железа.

Основными процессами, используемыми на работающих, строящихся и проектных установках для производства губчатого железа, являются процессы с применением шахтных печей (главным образом процессы Мидрекс, ХиЛ-III) и реторт периодического действия (ХиЛ-I, ХиЛ-II). Процессы с использованием вращающихся печей и твердого восстановителя (процессы СЛ-РН, Крупп-Айзеншвам, Кавасаки и др.) в последние годы находят промышленное применение главным образом при переработке металлургических отходов – пылей и шламов, которые содержат примеси цинка, свинца и др., а также комплексных железных руд (богатых титаном, хромом, никелем, марганцем и др.), не пригодных для использования в доменных печах.

Процессы в кипящем слое получили меньшее распространение в связи с целым рядом специфических особенностей (жесткие требова-

Таблица 4.1

Технико-экономические показатели производства металлизованного сырья в различных агрегатах

Агрегат	Процесс	Производительность, т/сут	Степень металлизации, %	Расход на 1 т металлизованного сырья						Расход тепла, млн МДж/т продукта	Удельные капиталовложения, дол./т
				железорудное сырье	природный газ, $м^3$	твердое топливо, т	флюс, т	электроэнергия, кВт·ч	вода, $м^3$		
Шахтные печи	Мидрекс	1200	93	1,4	360–400	–	–	120–140	1–2	12,2–13,4	70–75
	Армко	800–1050	90	1,4	360–400	–	–	35–40	1,9–2,7	13,0–14,4	60–75
	Пурофер	500	90	3,4–1,5	385–400	–	–	100–150	1,5	13,0–13,8	70
Периодически действующие реторты	ХиЛ	700–1200	90	1,4	460–600	–	–	6–15	3,8	15,6–21,0	60–63
Установка с кипящим слоем	ФИОР	400	92	1,5	500	–	-	150	Нет св.	15,3–17,0	90–125
Вращающиеся печи	Крупп	400	90	1,48	155*	0,45	0,09	Нет св.	Нет св.	16,8–18,9	50**
	СЛ-РН	60–100	90	1,4	95	0,41	0,04	Нет св.	Нет св.	14,7–16,8	Нет св.

* Коксовый газ.

** Капиталовложения на строительство установки составляют 50 млн дол. США.

ния к гранулометрическому составу, газодинамические ограничения существования кипящего слоя, температурные условия и др.). Преимущественное развитие в мировой практике прямого восстановления процессов Мидрекс и ХиЛ обусловлено их лучшими технико-экономическими показателями (табл. 4.1).

4.1. Требования к качеству готовой продукции

4.1.1. Химический состав

Основными показателями качества металлизованного продукта являются степень металлизации, содержание углерода и вредных примесей.

Степень металлизации равна отношению металлического железа к железу общему: $\eta_{мет} = Fe_{мет}/Fe_{общ}$, 100%.

Для губчатого железа, предназначенного для выплавки стали, $\eta_{мет}$ = 87–97%. Низкая степень металлизации (87–89%) применяется в случае использования высокофосфористых руд и для получения необходимой окисленности шлака при дефосфорации металла в процессе расплавления губчатого железа.

Практикой установлено, что с целью использования высокой мощности трансформаторов электропечей и предохранения футеровки стен и сводов от воздействия электрических дуг плавление металлизованных окатышей должно сопровождаться вспениванием шлака за счет реакций окисления углерода. Толщина шлакового слоя на ванне металла при этом увеличивается в четыре-пять раз и экранирует электрические дуги. Создать такой шлаковый слой можно, вдувая в ванну газообразный кислород, а в случае его отсутствия, добавляя окисленные окатыши или применяя металлизованные окатыши с пониженной степенью металлизации. Такая технология некоторое время применялась на ОЭМК, однако это вело к повышенному расходу электроэнергии при расплавлении.

Расчеты и опыт показывают, что с повышением степени металлизации с 90 до 94% удельный расход электроэнергии на расплавление 1 т металла снижается примерно на 18 кВт·ч на каждый процент степени металлизации.

Оптимальным содержанием углерода в металлизованном продукте, предназначенном для получения стали, является такое содержание, которое достаточно до восстановления оксидов железа металлизованных окатышей и науглероживания металла до требуемых пределов. Это важно при выплавке ответственных марок стали, так как углерод окатышей по сравнению с углеродом других науглероживателей, осо-

бенно кокса, не содержит вредных примесей. Кроме того, в настоящее время стоимость углерода, полученного из природного газа, значительно меньше, чем углерода в коксе. В некоторых случаях выгодно иметь в губчатом железе большое (до 3,5%) содержание углерода. Выжигание 3% углерода кислородом во время плавления губчатого железа позволяет экономить до 50 кВт·ч/т жидкой стали. На установках металлизации ОЭМК производят металлизованные окатыши с содержанием углерода 0,5–2,0% по требованиям заказчика.

4.1.2. Физические свойства

Крупность кусков губчатого железа, используемого при выплавке стали, находится в пределах 3–50 мм.

Время расплавления металлизованных окатышей фпл прямо пропорционально квадрату их размера R: $\tau_{пл} = AR^2$, где A – постоянная величина.

С уменьшением среднего размера окатышей, например с 12 до 10 мм, время расплавления уменьшается почти в 1,5 раза, что, по-видимому, существенно сказывается на производительности электропечей, так как электропечи ОЭМК имеют большой резерв по мощности трансформаторов. Нижний предел размеров ограничивается выносом пыли при непрерывной загрузке, а также повышенным окислением железа при плавлении.

Кажущаяся плотность губчатого железа (отношение массы частицы к ее объему, ограниченному внешней поверхностью) также влияет на скорость процесса плавления окатышей и, как правило, с увеличением плотности скорость плавления увеличивается. Кажущаяся плотность зависит от пористости материала, которая составляет 50–60% и обусловлена пористостью исходных материалов и уменьшением объема оксидов в результате восстановления. Высокая пористость уменьшает теплопроводность губчатого железа, которая для лебединских окатышей при нагреве от 20 до 1000 °С изменяется от 1,6 до 1,0 Вт/(м·К). Прочность металлизованных окатышей на раздавливание зависит от свойств обожженных окатышей и температуры восстановления в шахтных печах, обычно она находится в пределах 500–1500 Н/окатыш.

Прочность металлизованных окатышей на истирание в барабане (содержание фракции < 0,5 мм после 100 оборотов барабана) должна быть > 5%, а на удар (содержание фракции >5 мм) ⩾ 95%, что обеспечивает транспортировку, складирование и загрузку окатышей в электропечь с образованием небольшого количества мелочи.

Большое значение для хранения металлизованных окатышей имеет удельная поверхность, доступная взаимодействию железа с окислите-

Таблица 4.2

Характеристики губчатого железа и брикетов Мидрекс

Наименование показателя	Завод			
	Джорджтаун	Норд-ферро	ОЭМК	
			Для собств. нужд	На экспорт
Химический состав, %:	Губчатое железо			
$Fe_{общ.}$	92,0	91–93	89,7	> 90
$Fe_{мет}$	Н.д.	83–88	83	> 86
Степень металлизации:			92,5	> 94
C	1,4	1,0–2,5	2,0	> 1,2
SiO_2	1,2–1,4	2,0–3,5	4,34	< 4,5
Al_2O_3	0,5–1,2	0,5–1,5	0,3–0,75	
CaO	0,3–1,7	0,2–1,6	0,18–0,2	
MgO	0,1–0,5	0,3–1,1	0,31–0,36	
MnO	0,039	0,1–0,2	0,06	
P	0,03	0,02–0,04	0,01	< 0,015
V	0,01	0,01–0,015	0,001	
TiO_2	1,0	0,017–0,30	0,048	
	0,01	0,01–0,2	Следы	
Pb, Sn, As, Sb, Cu	Следы	Следы	Следы	< 0,010
Co, Ni, Zr, Zn, Cr	Следы	Следы	Следы	< 0,0037
Угол естественного откоса, град	35	31–34	32	
Количество мелочи, % (–3,2 мм)	5	5	1,91	< 3

лями, включающая внешнюю поверхность кусков и внутреннюю поверхность открытых пор. Удельная поверхность металлизованных окатышей обычно составляет 0,5–1,5 $м^2$/г. Большая величина внутренней поверхности губчатого железа объясняется большим количеством пор малого размера (в основном 0,1–1,0 мкм), количество которых уменьшается, а размер увеличивается с увеличением времени выдержки и подъемом температуры, т. е. с увеличением степени металлизации. При степени металлизации 83–85% удельная поверхность окатышей составляет 2–3 $м^2$/г, тогда как при степени металлизации 90% удельная поверхность сокращается в полтора-два раза.

Характеристики губчатого железа процесса Мидрекс приведены в табл. 4.2.

4.1.3. Хранение и транспортировка металлизованного сырья

Как уже отмечалось, процессы взаимодействия кислорода с железом быстрее проходят в присутствии воды (коррозия):

$$Fe + H_2O + 1/2\ O_2 = Fe(OH)_2 + 9300\ кДж/кг.$$

Продукты реакции этого процесса получаются пористыми и не служат защитой от дальнейшей коррозии. На окисление 1 кг железа требуется 0,2 кг кислорода, с которым поступает 0,75 м^3 азота и 0,4 м^3 паров воды. Если учитывать испарение влаги, нагрев азота и окатышей и не учитывать потерь тепла, то при окислении 1% Fe система должна нагреться на 60 °С. Если в штабель материала попадает вода, то окатыши начинают разогреваться, в результате чего образуется ток воздуха через металлизирoванные материалы и фронт окисления начинает передвигаться по ходу потока, нагревая окатыши (обычно снизу вверх). Тепло химической реакции в этом случае расходуется только на нагрев азота воздуха, поэтому температура слоя будет постоянно расти. Однако этот процесс ослабляется потерями тепла через наружную открытую поверхность окатышей и на испарение излишнего количества влаги. Чем больше масса окатышей и выше высота штабеля, тем благоприятнее условия для разогрева окатышей, так как уменьшается поверхность отвода тепла и увеличивается путь продвижения фронта окисления, т. е. увеличивается аккумуляция тепла перед ним.

Из опыта работы и исследований, проведенных на ОЭМК, выработаны определенные правила по транспортировке и хранению металлизованых окатышей без их значительного окисления и возгорания.

Перевозку окатышей железнодорожным транспортом можно осуществлять в открытых полувагонах и окатышевозах. При использовании только сухих окатышей их перевозят в закрытых хопперах. Если окатыши в пути подвергнутся воздействию осадков и содержание влаги в поверхностном слое будет > 5%, то мокрые окатыши нужно отделить от сухих и складировать отдельно в штабель высотой ⩽ 1,0 м. Использование этого материала в сталеплавильных печах допускается после удаления из него влаги естественным путем, добавляя его к сухому продукту в количестве ⩽ 10%.

Для хранения мзталлизованных окатышей можно использовать герметичные бункера, обособленные скдадские помещения, открытые или оборудованные навесом площадки, а также различную мелкую тару (контейнеры). Длительное хранение окатышей предпочтительно осуществлять в герметичных бункерах под инертной атмосферой или в крытых складских помещениях с естественной вентиляцией. Длительное хранение окатышей на открытых площадках не гарантирует сохранения качества продукта.

Максимальная высота штабеля не должна превышать 3 м, максимальная ширина 10 м, длина штабеля не ограничивается. Не допуска-

ется размещение штабеля над теплотрассами, а также под транспортными эстакадами, по которым перемещаются нагретые и раскаленные материалы, легковоспламеняемые вещества и обожженная известь. Не допускается укладка в штабель увлажненных окатышей. При укладке в штабель учитывается температура окатышей. Если температура < 40 °С, то максимальная высота штабеля составляет 3 м, если 90–100 °С, то высота не должна превышать 0,5 м. Окатыши с температурой > 100 °С разгружаются на отдельную площадку слоем до 0,5 м.

При хранении металлизованных окатышей в бункерах в качестве защитной атмосферы можно использовать азот, охлажденный и осушенный дымовой газ с содержанием кислорода ⩽ 2%. Избыточное давление азота в бункере должно поддерживаться на уровне 20–30 Па. Контроль за состоянием окатышей в бункерах осуществляется путем ежесменного отбора газа из бункера, определения в нем содержания кислорода и водорода и измерения температуры при выгрузке. Суммарное содержание водорода и оксида углерода в бункерном газе не должно превышать 3%.

4.2. Получение губчатого железа в шахтных печах

Процессы металлизации в шахтных печах во многом похожи на процессы, протекающие в шахте доменных печей в области умеренных температур. Однако имеются и значительные отличия: в шахтной печи отсутствует кокс; важную роль в процессах восстановления оксидов железа играет водород; восстановительный газ является единственным источником тепла, обеспечивающим все тепловые потребности процесса.

Основными процессами, протекающими в шахтной печи, являются теплообмен между газом-теплоносителем и восстанавливаемым материалом, восстановление оксидов железа и динамическое взаимодействие между опускающейся шихтой и поднимающимся газом. Кроме этого, на показатели работы шахтной печи оказывают влияние разрушение железорудных материалов в процессе нагрева и восстановления, науглероживание и спекание губчатого железа.

К наиболее известным процессам металлизации в шахтных печах относятся способы Мидрекс и Армко (США), Пурофер (ФРГ), ХиЛ-III (Мексика). В нашей стране разработаны два способа получения металлизованного сырья в шахтных печах, которые отработаны на опытно-промышленных установках Белорецкого металлургического комбината и комбинате «Запорожсталь».

4.2.1. Процесс Мидрекс

Наиболее отработанным и широко распространенным процессом является процесс Мидрекс. С 1983 г. на Оскольском электрометаллургическом комбинате (ОЭМК) работают четыре модуля процесса металлизации Мидрекс общей мощностью 1700 тыс. т металлизованных окатышей в год. Приводимое ниже описание процесса дается применительно к условиям ОЭМК.

В состав каждого модуля входят: шахтная печь металлизации; реформер (реактор конверсии природного газа); система производства инертного газа; система аспирации. Система водного хозяйства, свеча, помещение пульта управления и электроснабжение являются общими для каждой пары модулей. Принципиальная схема модуля металлизации Мидрекс показана на рис. 4.1.

Шахтная печь для металлизации (рис. 4.2, 4.3) состоит из загрузочного (промежуточного) бункера; верхнего динамического затвора с загрузочным распределителем и загрузочными трубами; зоны восстановления; промежуточной зоны; зоны охлаждения; огнеупорной футеровки; постоянно действующих питателей; нижнего динамического затвора и маятникового питателя (для выгрузки готового продукта).

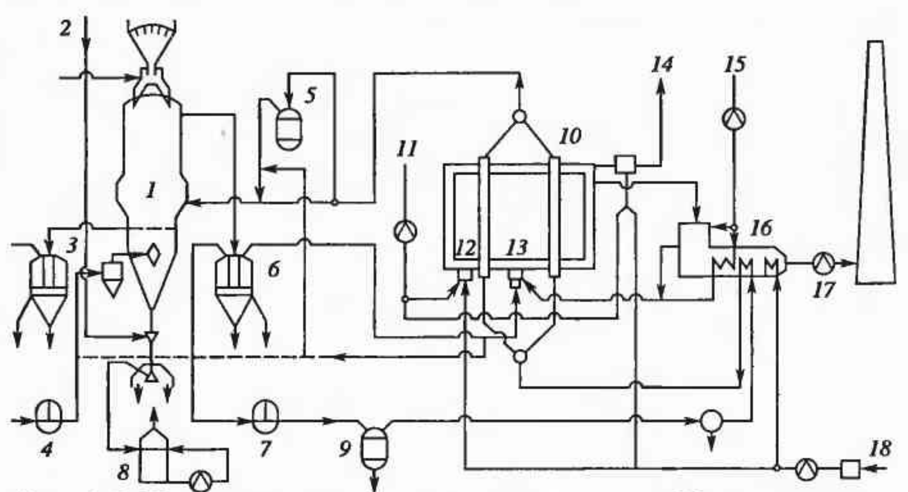


Рис. 4.1. Принципиальная схема модуля металлизации Мидрекс:

1 – шахтная печь; *2* – инертный затворный газ; *3* – скруббер охлаждающего газа; *4* – компрессор охлаждающего газа; *5* – охладитель конвертированного газа; *6* – скруббер колошникового газа; *7* – каплеуловитель; *8* – скруббер для улавливания пыли на выгрузке из шахтной печи; *9* – концевой холодильник технологического газа; *10* – реформер; *11* – вентилятор подачи вспомогательного воздуха; *12* – вспомогательные горелки реформера; *13* – главные горелки реформера; *14* – инертный газ на осушку; *15* – вентилятор подачи основного воздуха; *16* – рекуператор; *17* – эксгаустер; *18* – природный газ

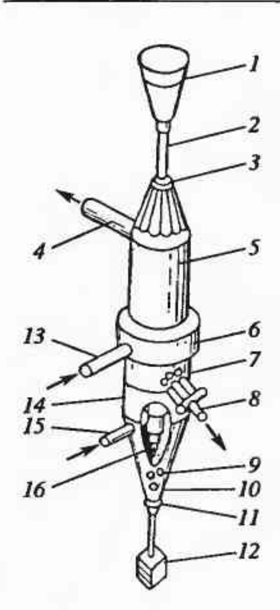


Рис. 4.2. Общий вид шахтной печи металлизации:

1 – бункер загрузки печи; *2* – верхний динамический затвор; *3* – распределитель окисленных окатышей; *4* – выход колошникового газа; *5* – зона восстановления; *6* – коллектор восстановительного газа; *7* – верхний постоянно действующий питатель; *8* – выход охлаждающего газа; *9*, *10* – средний и нижний постоянно действующие питатели; *11* – нижний динамический затвор печи; *12* – устройство для выгрузки окатышей из печи; *13* – вход восстановительного газа; *14* – зона охлаждения; *15* – вход охлаждающего газа; *16* – распределитель охлаждающего газа

Рис. 4.3. Вид щахтной печи в разрезе для металлизации железорудных материалов:

1 – промежуточный бункер; *2* – изотопный прибор для определения сплошности потока шихты; *3* – загрузочная труба; *4* – шибер; *5* – газодинамический затвор; *6* – загрузочные трубы; *7* – шахтная печь; *8* – термопарные зонды; *9* – верхний питатель постоянного действия (ВППД); *10* – распределитель охлаждающего газа; *11* – каналы для отвода охлаждающего газа; *12* – средние питатели постоянного действия; *13* – нижний питатель постоянного действия; *14* – разгрузочная труба; *15* – маятниковое разгрузочное устройство (МРУ); *16* – скруббер колошникового газа; *17* – скруббер охлаждающего газа; *18* – транспортер подачи окисленных окатышей; *19* – транспортер готового продукта; А – ввод восстановительного газа; Б – выход колошникового газа; В и Г – ввод и вывод охлаждающего газа; Д – ввод инертного газа

Цилиндрический загрузочный бункер емкостью ~ 60 м^3 с конической нижней частью, к фланцам которого прикреплен шибер, обеспечивает прием и непрерывное течение материала в верхний динамический затвор. Система загрузки окисленных окатышей имеет следующие узлы: верхний плоский шибер (с гидравлическим приводом); загрузочные трубы; распределитель подвода затворного газа и загружаемого материала; труботечки. В загрузочной трубе создается динамический затвор между шибером и распределителем загружаемого материала благодаря потоку затворного газа, подаваемого в распределитель. Из распределителя материал поступает по 12 трубам через свод в печь.

Зона восстановления объемом ~ 200 м^3 занимает пространство от уровня фурм, через которые вдувается восстановительный газ, до уровня засыпи под сводом печи. Восстановительный газ поступает в зону восстановления по кольцевому каналу через фурменные блоки, расположенные равномерно по всей окружности печи и направляющие восстановительный газ наклонно вниз в слой материала.

Зоны восстановления и охлаждения разделены между собой промежуточной зоной, имеющей примерно такой же диаметр (D), как и зона восстановления, а высота ее составляет примерно $0{,}5D$. Внизу промежуточной зоны, непосредственно над каналами для отвода охлаждающего газа, расположены верхние постоянно действующие питатели, представляющие собой три водоохлаждаемых пустотелых вала, на которых закреплены сегментные диски из жаропрочной и износостойкой стали.

Зона охлаждения занимает объем (~ 120 м^3) между уровнем каналов отвода охлаждающего газа и нижним динамическим затвором и состоит из верхней цилиндрической (футерованной) и конической (нефутерованной) частей. Охлаждающий газ поступает в зону охлаждения через соответствующий распределитель, который разделяет общий поток охлаждающего газа на отдельные кольцевые потоки, направленные вниз. В зоне охлаждения расположены также средние и нижние постоянно действующие питатели, которые благодаря их возвратно-вращательному движению обеспечивают равномерный сход столба шихтовых материалов.

Система динамического затвора на выгрузке металлизованного продукта из печи имеет следующие элементы: камеру подвода затворного газа, трубу выдачи металлизованного продукта, нижний плоский шибер с гидроприводом и погружную трубу, доходящую до корпуса маятникового питателя.

Через эту систему металлизованный продукт из зоны охлаждения подается на маятниковый питатель, который выдает этот продукт на конвейер.

Цилиндрическая часть шахтной печи футерована радиальными кирпичами из плотного шамота с минимальным содержанием оксидов железа и щелочных металлов. Между шамотом и кожухом печи расположен теплоизоляционный слой из огнеупорного легковесного бетона. Фурменные блоки выполнены из высокочистого спеченного муллита, имеющего высокую термостойкость. Свод печи футерован легковесным огнеупорным бетоном и жаропрочным стальным листом.

В шахтной печи окисленные окатыши под действием силы тяжести проходят зоны восстановления и охлаждения и выгружаются из печи в виде металлизованного продукта маятниковым питателем, с помощью которого можно регулировать скорость опускания столба шихты, а следовательно, время пребывания материалов в печи, степень металлизации и производительность установки. Металлизованные окатыши, охлажденные до 40–50 °С и выгруженные из печи, подвергаются грохочению с отсевом мелочи < 3 мм и спеков крупнее 40 мм.

Одновременно горячий восстановительный газ, вдуваемый через фурмы примерно на середине высоты шахтной печи при температуре ~ 760 °С (по проекту) и абсолютном давлении ~ 0,2 МПа, движется навстречу потоку окатышей в верх печи, откуда выходит в виде колошникового газа с температурой 350–450 °С при абсолютном давлении ~ 0,13 МПа. Выход горючих газов из печи предотвращается с помощью газовых динамических затворов, уплотняющих загрузочное и выгрузочное устройство, в которые вдувается инертный (затворный) газ под таким давлением, которое обеспечивает движение этого газа только вниз в труботечках при загрузке окисленных окатышей и только вверх – при разгрузке металлизованных окатышей. Инертный газ представляет собой отходящие из реформера осушенные дымовые газы, содержание кислорода в которых поддерживают в пределах 0,5–1,0%.

Колошниковый газ с температурой 350–450 °С и запыленностью 300 мг/м^3 охлаждается до 50 °С, очищается от пыли в скруббере на 99% и разделяется на два потока: технологический (для конверсии), насыщенный водяными парами, с температурой 68–76 °С и топливный (для отопления реформера), обезвоженный, с температурой 40–55 °С.

В скруббере из газа удаляется часть водяных паров (содержание влаги снижается с 21 до 10%). Из скруббера ~ 2/3 очищенного колошникового газа под давлением 0,12–0,13 МПа подается на конверсию (технологический газ), а 1/3 используется в качестве топлива в реформере (топливный газ). Для повышения теплотворной способности топливный газ охлаждается еще на 10 °С.

Технологический газ поступает на компрессоры, где происходит его сжатие до 0,22 МПа, при этом температура его поднимается до 75–77 °С, и за счет впрыскиваемой в компрессор воды содержание

влаги в газе повышается с 10 до 17%. Компрессором технологический газ подается в холодильник, где при помощи воды достигается заданная температура, а следовательно, и заданная влажность газа, которая определяет содержание водорода в конвертированном газе. После прохождения через каплеотделитель технологический газ поступает в смеситель, где смешивается с нагретым до 150 °С природным газом.

Смесь технологического и природного газа предварительно нагревается в рекуператоре до 400 °С и направляется на конверсию в реформер, состоящий из 288 реакционных труб с никелевым катализатором и отапливаемый смесью топливного (избыточного колошникового газа) и природного газов. При конверсии происходит увеличение объема газов примерно на 30%. Термокаталитическая конверсия природного газа протекает с участием в реакциях углекислоты и водяных паров технологического газа, при этом на катализаторе устанавливается равновесие реакции водяного газа.

Температура в межтрубном пространстве реформера составляет 1000–1100 °С, а выходящего из него конвертированного газа – 920–900 °С. Для регулирования температуры восстановительного газа предусмотрена возможность отвода части горячего газа (до 25%) в специальный холодильник, после чего холодный газ (35–40 °С) с содержанием влаги 3,4–3,6% подмешивается к конвертированному. Объем одновременно находящегося в системе газа составляет ~ 1200 м^3.

Охлаждение металлизованных окатышей осуществляется газом, состоящим из смеси восстановительного и дымовых газов и циркулирующим по самостоятельному газовому контуру. Давление охлаждающего газа несколько меньше, чем восстановительного, что препятствует его проникновению в зону восстановления. Однако, как показала практика, между зонами восстановления и охлаждения всегда происходит небольшой газообмен, определяемый по расходу затворного газа и устанавливающемуся соотношению давлений в циклах технологического и охлаждающего газов. Горячий запыленный охлаждающий газ выходит из печи с температурой 400–500 °С через отводящие каналы и поступает в скруббер, а затем компрессором под давлением 0,2 МПа подается после каплеотделения через распределитель снова в зону охлаждения с температурой ~ 40 °С. Общий объем системы ~ 800 м^3. Технологические параметры газовых потоков на установке ОЭМК (за первые шесть месяцев работы после пуска) представлены в табл. 4.3.

Для предотвращения отравления никелевых катализаторов реформера предусмотрена двухступенчатая очистка природного газа от серы: первая ступень – очистка фильтрацией через молекулярные сита до остаточного содержания серы ~ 0,0011%; вторая ступень – тонкая очистка оксидом цинка до остаточного содержания серы в газе ~ 10^{-4}%.

Таблица 4.3

Технологические параметры газовых потоков установки ОЭМК

Показатель	Конвертированный	Восстановительный	Колошниковый	Технологический	Топливный	Смешанный	Охлаждающий	Инертный	Воздух	Дымовой	Природный
Расход, тыс. $м^3/ч$	–	–	–	59–60	29–30	–	40–48	4–5	90–95	–	15–17
Температура, °С	920±10	700–710	350–400	70–76	40–45	43–100	300–500	25–35	550–600	390–400	20–50
Давление, кПа	70–75	60–70	25–30	120–130	20–25	110–120	70–80	140–160	15	–	300–350
Состав, %:											
CH_4	0,2–0,4	3,5–5,5	4–5	4,5–6	4,8–6	16–20	20–28	–	–	–	92,6–93,8
CO_2	2–2,5	2–2,5	14–16	15–18	16–19	14–17	6–8	15–18	–	16,9–17,2	0,4–1,4
H_2	55–65	54–64	35–40	45–50	47–52	43–48	24–32	–	–	–	–
CO	29–35	28–34	16–18	17–19	18–20	16–18	10–15	–	–	–	2,5–3,1
N_2	2–3	2–3	2–3,5	2–3,5	2–3,5	2–3,5	15–30	74–75	73,6	65–66	1–3
H_2O	4–5	4–5	22–24	15–20	6–7	12–17	3–4	0–6	0,9	21–22	–
O_2	–	–	–	–	–	–	–	0,7–0,9	20,5	1,0	–

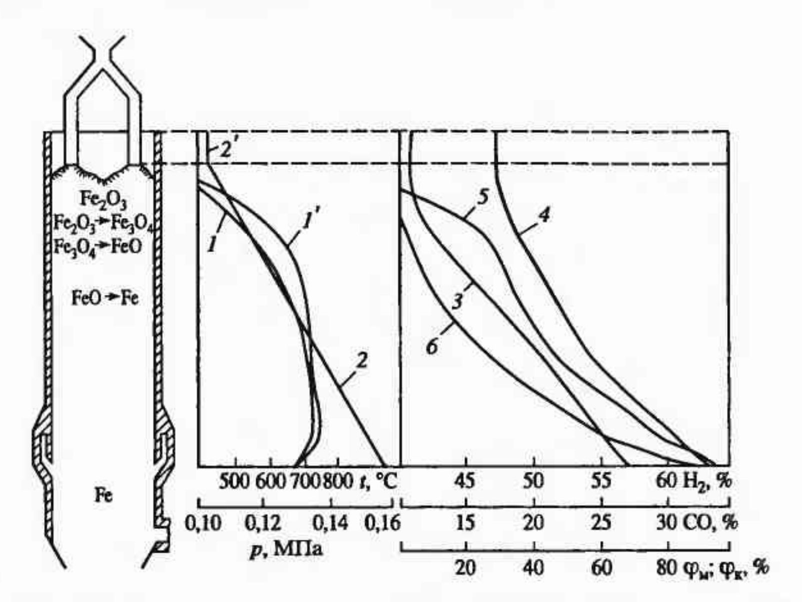


Рис. 4.4. Схема металлизации железорудных материалов в шахтной печи: *1* – $t_{центр}$; 1′ – $t_{периф}$; *2* – *p*; *3* – H_2; *4* – CO; *5* – $\varphi_к$; 6 – $\varphi_м$

Основными реакциями процесса металлизации в шахтной печи являются восстановление гематита до железа с помощью водорода и монооксида углерода и науглероживание губчатого железа в процессе восстановления. Развитие их зависит в основном от температуры восстановительного газа, его состава, времени пребывания газа и шихты в печи. Как уже отмечалось, на кинетику восстановительных процессов значительно влияет химический состав железорудных материалов, в частности содержание Fe^{2+} в окисленных окатышах.

Шихтовые материалы горячими газами, поднимающимися навстречу потоку шихты, в течение 30–40 мин нагреваются до температуры начала процесса восстановления (рис. 4.4). Процессы восстановления в шахтной печи идут в соответствии с термодинамикой, отраженной на диаграмме равновесия оксидов железа и газовой фазы (рис. 4.5). Нагретые оксиды, опускаясь в шахте печи, восстанавливаются по реакциям:

$$3Fe_2O_3 + H_2 = 2Fe_3O_4 + H_2O; \quad (4.1)$$

$$3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2, \quad (4.2)$$

при этом на восстановление 1 т железа затрачивается 67 м^3 восстановителя и выделяется по реакциям (4.1) и (4.2) соответственно 33586 и 156500 кДж тепла на 1 т восстановленного железа. Степень использо-

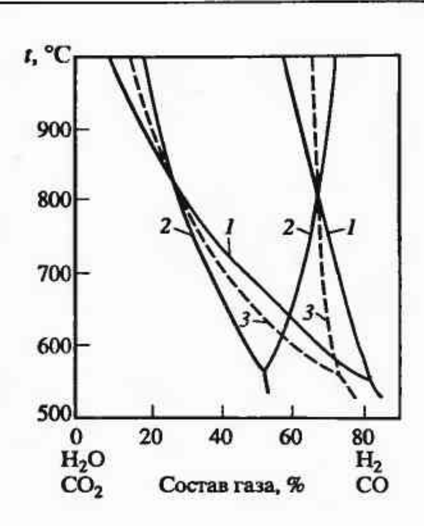


Рис. 4.5. Зависимость равновесного состава газа от температуры для реакций восстановления оксидов железа водородом (1), оксидом углерода (2) и восстановительным газом (3) в установках металлизации

вания газа можно принять за 100%, а долю использованных H_2 и CO – пропорционально их содержанию в газе. При дальнейшем опускании шихты температура материала повышается и идет восстановление магнетита:

$$1{,}202Fe_3O_4 + H_2 = 3{,}807Fe_{0,947}O + H_2O; \quad (4.3)$$

$$1{,}202Fe_3O_4 + CO = 3{,}807Fe_{0,947}O + CO_2. \quad (4.4)$$

Для восстановления 1 т железа затрачивается 111,0 м^3 восстановителей, 388142 и 142316 кДж тепла соответственно на реакции (4.3) и (4.4).

Степень использования газа в зависимости от температуры для реакций (4.3) и (4.4) можно определить из уравнений:

$$\lg K_p = -3435/T + 3{,}61; \quad (4.5)$$

$$\lg K_p = -1645/T + 1{,}935. \quad (4.6)$$

Магнетит восстанавливается до вюстита в верхних горизонтах шахтной печи на расстоянии 1,0–1,5 м от уровня засыпки материала. В большей части объема печи происходит восстановление вюстита до железа:

$$Fe_{0,947}O + H_2 = 0{,}947Fe + H_2O; \quad (4.7)$$

$$Fe_{0,947}O + CO = 0{,}947Fe + CO_2. \quad (4.8)$$

На 1 т восстановленного железа расходуется 423,5 м^3 восстановителей. Равновесную степень использования газов можно определить из уравнений:

Таблица 4.4

Степень использования восстановительных газа

t, °C	n, %		t, °C	n, %	
	$Fe_3O_4 \to FeO$	$FeO \to Fe$		$Fe_3O_4 \to FeO$	$FeO \to Fe$
600	32,5/52,9	21,7/43,6	900	82,7/77,4	38,7/32,7
700	54,5/63,8	27,8/39,1	1000	89,1/81,4	43,3/30,4
800	72,0/71,6	33,6/35,5			

Примечание. Числитель – при использовании H_2; знаменатель – при использовании CO.

$$\lg K_p = -1225/T + 0{,}845; \qquad (4.9)$$

$$\lg K_p = 688/T - 0{,}9. \qquad (4.10)$$

Равновесная степень использования восстановительных газов приведена в табл. 4.4.

При восстановлении по реакции (4.7) на 1 т железа требуется затратить 500103 кДж тепла, а по реакции (4.8) выделится 237360 кДж тепла.

Как видно из тепловых эффектов, при содержании в газе 32% H_2 и 68% CO (H_2/CO = 0,47) выделения или поглощения тепла не будет. В условиях работы печей ОЭМК, когда в газе содержится (в пересчете) 64% H_2 и 36% CO, реакция восстановления идет с поглощением тепла, в результате чего температура газа понижается примерно на 100 °C.

Как видно из диаграммы (см. рис. 4.5), при противотоке из зоны восстановления вюстита в зону восстановления магнетита должен входить газ, содержащий значительное количество восстановительных компонентов.

Объем газа должен быть больше требуемого по стехиометрии:

$$V_г = V_{стех}/\eta_г, \qquad (4.11)$$

где $\eta_г$ – степень использования восстановительных компонентов газа,

$$\eta_г = \eta_{H_2} \cdot H_2/(H_2 + CO) + \eta_{CO} \cdot CO/(H_2 + CO). \qquad (4.12)$$

Степень приближения к равновесию α зависит от многих кинетических факторов и, как показала практика работы шахтных печей ОЭМК, в зависимости от температуры находится на уровне 85–95%, что увеличивает удельный расход восстановительного газа.

В восстановительном газа, кроме восстановительных компонентов H_2 и CO, обычно присутствуют H_2O, CO_2, CH_4, N_2. Если в газе содержатся окислители (H_2O, CO_2), то их можно считать как уже использо-

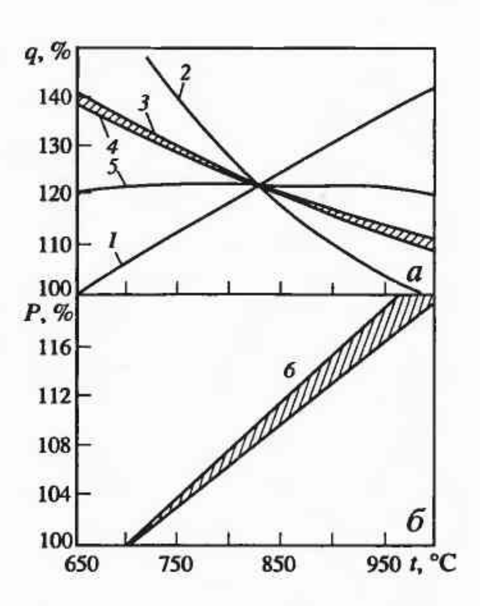


Рис. 4.6. Влияние температуры и состава газа на удельный расход газа q (*а*) и производительность P (*б*) шахтной печи:

1 – 100% CO; *2* – 100% H_2; *3, 4, 6* – смеси, применяемые на ОЭМК; *5* – H_2/CO = 0,6

ванные восстановители, которые не будут участвовать в реакции восстановления, в результате чего степень использования восстановительных компонентов газа уменьшится:

$$\eta_г = (\eta_{H_2} - H_2O) \cdot H_2/(H_2 + CO) + (\eta_{CO} - CO_2) \cdot CO/(H_2 + CO), \qquad (4.13)$$

а следовательно, удельный расход восстановительного газа увеличится.

Удельный расход восстановительного газа увеличивается также при увеличении содержания балластных компонентов CH_4 и N_2:

$$V_г = V_{стех}/\eta_г \cdot \alpha(1 + \gamma),$$

где γ – доля балластных газов.

Как видно на рис. 4.6, степень использования восстановительного газа при металлизации вюстита и восстановлении магнетита изменяется с изменением температуры и зависит от соотношения в газе водорода и монооксида углерода. Степень использования газа при восстановлении гематита можно принять одинаковой для обоих газов.

Рассмотрим возможности восстановления магнетита, а затем гематита газом, выходящим из зоны восстановления вюстита. По составу газ, выходящий из зоны металлизации, может восстанавливать магнетит, а из зоны восстановления магнетита – гематит.

Рассчитаем количество и состав газа, участвующего в процессе металлизации (без учета науглероживания).

Примем следующий состав восстановительного газа, %: 31 CO; 56 H_2; 2,5 CO_2; 5,5 H_2O; 3 CH_4; 2 N_2.

При 800 °C и $\alpha = 0,9$ удельный расход газа на 1 т железа будет следующим:

$$V_{уд} = \frac{423,5 \cdot (1 + 0,05) \cdot 100}{[(33,8 - 5,5)56/(56+31) + (35,5 - 2,5)31/(56+31)]0,9} = 1659,0.$$

При прохождении через слой шихты состав и количество газа изменяются следующим образом (табл. 4.5).

При 600 °C и $a = 0,85$ удельный расход газа составит 2616 м^3/т, а состав газа изменится в сторону повышения содержания водорода с 33,7 до 45,1%.

При восстановлении магнетита газом, выходящим из зоны металлизации, требуется ~ 1500 м^3 газа, следовательно, общее количество газа обеспечит восстановление магнетита, а затем и гематита.

При температуре < 572 °C восстановление железа идет из магнезита по реакциям:

$$Fe_3O_4 + 4H_2 = 3Fe + 4H_2O;$$

$$Fe_3O_4 + 4CO = 3Fe + 4CO_2.$$

Для восстановления 1 т железа при 500 °C требуется 4392 м^3 восстановительного газа, при этом в колошниковом газе содержание водорода возрастает до 51%, а оксида углерода – до 22,3%.

Время пребывания материалов в печи регулируется маятниковым питателем. По данным ОЭМК, при средней производительности печи

Таблица 4.5

Изменение состава газа при прохождении через шахтную печь

Компонент	Восстановительный газ		Газ после зоны металлизации		Газ после зоны восстановления магнетита		Колошниковый газ	
	%	м^3/т	%	м^3/т	%	м^3/т	%	м^3/т
CO	31,0	514,3	21,0	347,1	18,4	305,3	17,1	282,8
H_2	56,0	929,0	40,5	672,7	36,4	603,5	33,7	559,0
CO_2	2,5	41,5	12,5	208,7	15,1	250,5	16,4	273,0
H_2O	5,5	91,2	21,0	347,5	25,1	416,7	27,8	461,2
CH_4	3,0	49,7	3,0	49,7	3,0	49,7	3,0	49,7
N_2	2,0	33,3	2,0	33,3	2,0	33,3	2,0	33,3
Итого	100	1659,0	100	1659,0	100	1659,0	100	1659,0



Рис. 4.7. Изменение состава газа по высоте и сечению печи:

1, *1'* – метан; *2*, *2'* – оксид углерода; *3*, *3'* – водород (*1–3* – периферия, *1'–3'* – центр)

57 т/ч оно составило 14 ч±20 мин, в том числе в зоне восстановления 7–8 ч. По другим данным (металлизация в шахтной печи в Гамбурге, ФРГ), общая длительность пребывания материалов в печи составила 8–12 ч, в том числе в зоне восстановления 4–6 ч. Такая разница, по-видимому, обусловлена условиями работы печей и, в первую очередь, температурой процесса, являющейся ключевым фактором, влияющим на показатели работы установки.

Однако повышение температуры процесса металлизации в шахтной печи ограничивается, как указывалось в п. 2.4, спеканием губчатого железа. В связи с этим на ОЭМК для предотвращения интенсивного образования спеков вынуждены были снизить температуру восстановительного газа с 760 (по проекту) до 700–710 °С, что сказалось на показателях работы установки. Кроме того, отрицательное влияние на них оказала неравномерность газового потока по сечению печи (рис. 4.7). Расчет степени металлизации по изменению состава газа по высоте печи (рис. 4.8) показал, что водород и монооксид углерода по высоте печи проявляют себя неодинаково: если в верхней части зоны восстановления они работают примерно одинаково (отнимают равное количество кислорода), то в нижней части монооксид углерода отнимает бóльшую часть кислорода. Степень использования газа при восстановлении железа из вюстита составила 29–31% (приближение к равновесию 96–97%), а общая степень использования газа в печи составила 40–41%. При этом водородом и монооксидом углерода отнимается соответственно 60 и 40% кислорода оксида железа.

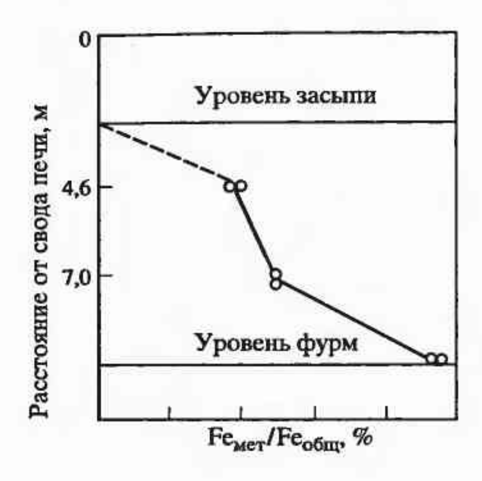


Рис. 4.8. Изменение степени металлизации по высоте печи

При указанной температуре и других проектных параметрах установки металлизации ОЭМК за первый год получены следующие показатели ее работы:

Производительность установки, т	367500
Фактическое время работы установки, сут	311
Удельная производительность, т/($м^3$·сут)	3,2
Степень металлизации, %	92,9
Содержание углерода в окатышах, %	1,55
Количество мелочи < 3 мм, %	2,2
Расход электроэнергии, кВт·ч/т	200,0
Расход природного газа, $м^3$/т	387*
Расход воды, $м^3$/т	5,0

* Расход природного газа 387 $м^3$/т (14,4 ГДж/м) является в этом случае цеховым показателем и включает расход на очистку от серы в режиме регенерации молекулярных сит. При определении нетто-расхода энергии расход на очистку от серы вычитается, и таким образом получается расход энергии 10,8 ГДж/т.

Суммарный расход энергии составил 11,5 ГДж/т, в том числе энергия природного газа 10,8 ГДж/т.

В дальнейшем за счет освоения технологии расход природного газа был снижен до 342–352 $м^3$/т металлизованных окатышей (табл. 4.6). Влияние производительности установки на удельный расход природного газа показано на рис. 4.9.

Для сравнения в табл. 4.7 приведены параметры процессов металлизации в шахтных печах по основным способам. Повышение температуры процесса металлизации является мощным резервом увеличения производительности печей независимо от способа металлизации.

Таблица 4.6

Показатели работы цеха металлизации ОЭМК

Показатель	Проектные данные	Фактические данные	
		1993 г.	1994 г.
Годовое производство металлизованных окатышей, т	1700000	1544101	1707426
Среднее время работы одной печи, сут	330	296	315
Производительность печи, т/ч	– / 52,6	56,2 / 52,6	59,1 / 54,0
Удельный расход:			
природного газа, $м^3/т$	345	352	342
электроэнергии, кВт·ч/т	150	119,7	115,0
воды, $м^3/т$	1,65	2,35	1,88
Температура восстановительного газа, °C	– / 760	880 / 700	880 / 760
Качество металлизованных окатышей:			
степень металлизации, %	90–94	95,9	95,8
содержание углерода, %	1–2	1,8	1,7
прочность, Н/окатыш	900	950	1100
содержание мелочи < 3 мм, %	3,0	1,43	1,25

Примечание. В числителе – данные высокотемпературной технологии, в знаменателе – низкотемпературной. Проектные данные и фактические за 1993 г. приведены для неофлюсованных окатышей, за 1994 г. – для офлюсованных.



Рис. 4.9. Влияние производительности шахтной печи на удельный расход природного газа

Таблица 4.7

Параметры процессов металлизации в шахтных печах

Процесс, фирма, завод (страна)	Удельная производительность, т/(м^3·сут)		Конверсия природного газа	Восстановительный газ		Колошниковый газ		Действительная скорость газа в печи, м/с		Зона охлаждения		
	по всей печи	по зоне восстановления		t, °C	p, МПа	t, °C	p, МПа	на колошнике	на уровне ввода в печь	Способ охлаждения	t выхода из зоны, °C	t продукта, °C
Мидрекс (ФРГ)	4,5	7–9	Углекислотная	750–800	0,17	350–450	0,12	2,7–3,1	Нет св.	Оборотный цикл охлаждающего газа	350–400	40–50
Мидрекс (Германия) ОЭМК (Россия)	3,2	Нет св.	Углекислотная	700–710	0,2	350–450	0,13	Нет св.	Нет св.	Оборотный цикл охлаждающего газа	350–400	40–50
Армко, «Армко-Стил» (США)	3,0	3,8	Паровая каталитическая (рекуператор)	760–770	0,24	400	0,14	2,9–3,3	1,8	Охлажденным колошниковым газом	Нет св.	40–50
Пурофер, «Тиссен», Нидеррайнише Хюттенверке (ФРГ)	5,5	5,5	Углекислотная	900–1000	0,22	Нет св.	0,12–0,2	Нет св.	Нет св.	–	–	800
Ниппон Стил, Хирохата (Япония)	10–13	10–13	Окисление мазута	900–1000	До 0,5	300–400	0,45	1,2–1,5	1,5–2,0	Оборотный цикл охлаждающего газа	Нет св.	100
ВНИИМТ БМК (Россия)	0,75–1,8	1,2–2,8	Паровая каталитическая (регенератор)	700–800	0,11–0,13	300–350	0,1	1,7–2,5	1,1–1,3	Природным газом	–	50
ИГ АН Украины, «Запорожсталь»	5,5–8,1	8,8–13	Кислородная	850–900	0,22–0,23	350–450	0,2	3,0–3,8	1,9–2,3	Охлажденным колошниковым газом	–	40–70

Повышение температуры восстановления имеет большое значение для экономии природного газа и повышения устойчивости металлизованного продукта к вторичному окислению. По данным работы установки ХиЛ-III, при повышении температуры восстановления с 850 до 960 °С расход газа снижался на 0,625 ГДж, а производительность печи возрастала на 17% (при степени металлизации продукта 90% и содержании углерода 1,7%).

Одним из эффективных (можно считать универсальных) способов повышения температуры процесса металлизации является офлюсование окатышей (известняком, известью, доломитом, оливином и т.д.), которое положительно действует сразу в нескольких направлениях: повышает восстановимость и прочностные свойства окатышей при восстановлении, способствует снижению спекаемости и вторичного окисления металлизованных окатышей, науглероживанию губчатого железа; кроме этого, офлюсование окатышей способствует улучшению шлакообразования и выводу кусковой извести из процесса при плавке их в электропечи.

Другим эффективным способом повышения температуры металлизации является работа шахтной печи на смешанной шихте с добавкой к окатышам высококачественных кусковых руд в количестве 10–30%. Это позволяет не только снизить затраты на сырье (руда дешевле, чем окатыши), но и улучшить показатели работы установки, повысить ее производительность без ухудшения качества продукции. Однако применение кусковой руды связано с некоторыми недостатками: во-первых, кусковая руда имеет бóльшую склонность, чем, окатыши, к разрушению, что может привести к ухудшению газопроницаемости столба шихтовых материалов; во-вторых, руда может содержать определенное количество серы, часть которой будет переходить в газ, что ухудшает показатели процесса конверсии природного газа. В связи с этим целесообразно использовать руду, чистую по сере.

Особенно эффективным способом интенсификации процесса производства губчатого железа в шахтных печах является также повышение давления восстановительного газа на колошнике до 0,4–0,6 МПа. В этом случае в результате ускорения диффузии газа в порах и вдувания большего количества восстановительного газа продолжительность восстановления железорудных материалов значительно сокращается и возрастает производительность печи. Другое преимущество заключается в том, что печь может работать без снижения ее производительности на сырье с более высоким содержанием мелочи и при более высокой температуре. Как показал опыт работы шахтных печей в Японии и Мексике, рабочая температура в печи достигала 900–1000 °С. Возможность работы при таких высоких температурах без спекообразования

обусловлена в первом случае наличием в восстановительном газе сажи, которая оседала на поверхности окатышей (в массовом количестве 0,3–0,5%), предотвращая их слипание в процессе восстановления, во втором случае – применением в шихте 5–10% кусковой руды.

Повышения производительности шахтных печей можно достичь за счет увеличения их размера. Максимальный диаметр шахтной печи на установках Мидрекс составляет 5,5 м, достигаемая при этом производительность ~ 2500 т/сут или 800 тыс. т/год. При увеличении диаметра печи до 6 м можно достичь годовой производительности 1–1,2 млн т, но при этом возникают затруднения с равномерным распределением газов по сечению печи. Этот недостаток, по-видимому, можно устранить применением повышенного давления газа на колошнике или с помощью управляемого потока восстановительного газа через столб шихтовых материалов (пульсирующего вдувания газа).

Кроме степени металлизации, важным показателем качества металлизованного продукта является содержание в нем углерода, поскольку от этого в значительной степени зависят результаты плавки продукта в электропечах. Наличие в металлизованных окатышах невосстановленных оксидов железа и необходимость получения в электропечах металла заданного сортамента предопределяют требования к окатышам по содержанию в них углерода. Чем выше содержание углерода в металле и ниже степень металлизации, тем больше углерода должно быть в металлизованном продукте. Обычно содержание углерода в металлизованных окатышах колеблется в достаточно широких пределах: от 0,8–1,0 до 2,2–2,5%. Таким образом, регулирование содержания углерода в зависимости от степени металлизации и требований потребителей является необходимым элементом технологии металлизации в шахтных печах. Для повышения содержания углерода в металлизованном продукте необходимо повышать концентрацию CO и CH_4 в восстановительном и охлаждающем газах и снижать в них содержание водяных паров и диоксида углерода. В свою очередь, для повышения концентрации CH_4 следует либо добавлять природный газ к восстановительному и охлаждающему газам, либо уменьшать соотношение окислителя и природного газа при конверсии. Однако при конверсии будет происходить выделение сажистого углерода, что нежелательно.

Науглероживанию при помощи метана способствуют повышение температуры процесса металлизации и снижение водорода в восстановительном газе. Науглероживанию за счет оксида углерода способствует пониженная температура и повышение концентрации в восстановительном газе. На ОЭМК вначале из-за низкого содержания в природном газе тяжелых углеводородов (0,6% против 5% по проекту) тре-

буемого содержания углерода в металлизованных окатышах не было достигнуто. Содержание углерода определялось температурой восстановительного газа *t*:

t, °С	680	700	720	750	850–900
С, %	1,7	1,6	1,5	1,3	0,7–0,87

Проблема регулирования содержания углерода в металлизованном продукте частично решена организацией перетока части холодного конвертированного газа в охлаждающий газ и подачей природного газа в промежуточную зону через фурмы.

Исследования показали, что повышение содержания оксида углерода в охлаждающем газе на 5 м^3/т ведет к повышению содержания углерода в металлизованном продукте на 0,1%. Такая технология регулирования содержания углерода в металлизованных окатышах реализована организацией перетока части холодного конвертированного газа в охлаждающий газ через вновь смонтированные участки трубопроводов с измерительной и регулирующей аппаратурой.

Для предупреждения локального разогрева шихты в зоне охлаждения в результате реакции метализации в охлаждающий газ подается 500–1000 м^3/ч природного газа. Обычно переток холодного конвертированного газа в охлаждающий газ составляет 2000–5000 м^3/ч со сбросом части охлаждающего газа в топливный. Такой переток производит дополнительное науглероживание металлизованного продукта на 0,5–0,7% С.

Второй вариант науглероживания – подача природного газа в промежуточную зону через фурмы – применяется на печах, работающих с высокой температурой (880–900 °С) восстановительного газа.

Для увеличения содержания углерода на 0,1% в промежуточную зону подается около 10 м^3/т природного газа, из которого на науглероживание идет около 20% расхода.

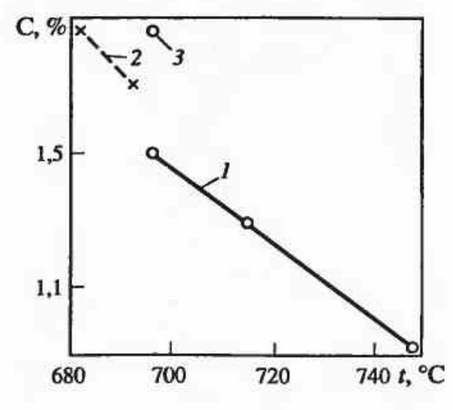


Рис. 4.10. Влияние температуры восстановительного газа и других факторов на содержание углерода в металлизованных окатышах:

1 – добавка в охлаждающий газ 1000 м^3/ч природного газа; *2* – добавка 850 м^3/ч холодного конвертированного газа; *3* – переток в зону охлаждения из зоны восстановления 3000 м^3/ч восстановительного газа

Сочетание перетока холодного конвертированного газа в охлаждающий с подачей природного газа в промежуточную зону может повысить абсолютное содержание углерода в окатышах на 0,8–1,0%. Влияние различных факторов на содержание углерода в металлизованных окатышах в условиях ОЭМК показано на рис. 4.10.

Оборудование установки металлизации Мидрекс. Установка металлизации представляет собой совокупность аппаратов и устройств, взаимосвязанная работа которых обеспечивает решение задач по выпуску металлизованного материала необходимого качества и с минимальными затратами.

Шахтная печь

Шахтная печь – агрегат противоточного типа, в котором материалы опускаются под действием силы тяжести, проходя последовательно зону восстановления, промежуточную зону и зону охлаждения. Восстановительный газ подается в нижнюю часть зоны восстановления и поднимается вверх. В зоне восстановления в результате тепло- и массообменных процессов происходят нагрев и восстановление оксидов железа и частичное науглероживание продукта. В промежуточной зоне шахтной печи обеспечивают разделение потоков восстановительного и охлаждающего газов, а также дальнейшее науглероживание железа. В зоне охлаждения продукт, поступающий из промежуточной зоны, охлаждается потоком рециркулирующего газа до 20–40 °С. В верхней части зоны охлаждения в интервале 500–700 °С также происходит некоторое науглероживание продукта за счет оксида углерода, содержащегося в охлаждающем газе.

В верхней части печи располагается загрузочное устройство, при помощи которого материалы непрерывно загружаются в печь и распределяются по поперечному сечению колошника. Промежуточный бункер вместимостью 65 м^3 и загрузочная труба свободно опираются на две маятниковые опоры и одну месдозу, закрепленные на несущих балках металлоконструкций, расположенных вокруг печи. При помощи сильфонного компенсатора загрузочная труба соединяется с распределителем шихты.

В полость распределителя шихты вдувается влажный инертный газ под давлением на 400–500 Па больше, чем давление газа под колошником печи, образуя динамическое газовое уплотнение, обеспечивает непрерывную подачу материала в печь и одновременно предотвращающее выделение токсичного и взрывоопасного колошникового газа в атмосферу. Если давление в печи выше, чем в верхнем газодинамическом затворе (ВГДЗ), то быстродействующий отсечной шибер с гидро-

приводом автоматически перекрывает загрузочную трубу, по которой материалы поступают к распределителю шихты и направляются в 12 загрузочных труб диаметром 356 и толщиной стенки 20 мм. Трубы, выполненные из марганцовистой стали, через купол входят в печь на 300–400 мм ниже нижней образующей трубопровода колошникового газа.

Наличием большого числа загрузочных труб, расположенных по сечению колошника, достигается равномерное распределение материалов на колошнике и обеспечивается оптимальная газопроницаемость столба шихты, чему способствует М-образный профиль уровня засыпи шихты.

Кожух печи сварной, газоплотный, из листовой котельной стали. Конструкция печи ниже уровня фурменного пояса имеет опорное кольцо, которое опирается на несущие балки, расположенные вне печи. Таким образом, часть кожуха, расположенная выше опорного кольца, испытывает сжимающие нагрузки, а ниже кольца – растягивающие.

Высота зоны восстановления от уровня ввода восстановительного газа до горизонта засыпи материала составляет ~ 8 м. Полезный объем при диаметре зоны восстановления 5 м составляет 200 $м^3$. Время пребывания окатышей в этой зоне ~ 6 ч.

Кладка шахты зоны восстановления двухслойная, выполняется из огнеупорного кирпича, рабочий слой толщиной 230 мм – из кирпича марки ШПШ-41, который хорошо противостоит механическому, химическому и термическому воздействию со стороны опускающегося материала и газовой фазы, содержащей абразивную пыль и имеющей высокий восстановительный потенциал. Второй слой (арматурный) между футеровкой и стальным кожухом печи служит для теплоизоляции кожуха и снижения потерь тепла. Он обладает низкой теплопроводностью, высокой термостойкостью и хорошо противостоит воздействию оксида углерода газовой фазы. Этот слой выполняется из штучных огнеупоров марки МКРА-08. Кирпичная кладка выполняется с заполнением швов мертелем. Футеровка должна выполняться по чертежам проектной организации с исполнением всех предписаний заводской инструкции по монтажу при непосредственном контроле технологическим персоналом цеха.

Восстановительный газ подается в печь через канал, выполненный в огнеупорной кладке по периметру печи, и через 72 отверстия диаметром 70 мм. Фурменные отверстия расположены по окружности печи равномерно. Их число гарантирует полную обработку материала газом. Отверстия выполнены под углом 45°, чтобы шихта не могла попасть в канал восстановительного газа (рис. 4.11).

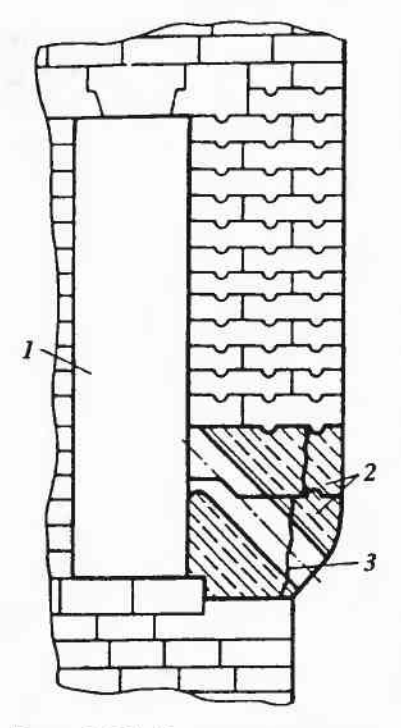


Рис. 4.11. Подвод восстановительного газа в шахтную печь:

1 – кольцевой канал восстановительного газа; *2* – фурменные блоки; *3* – износ футеровки

В нижней (конусной) части шахтной печи на трех уровнях расположены питатели постоянного действия (ППД), которые вместе с маятниковым разгрузочным устройством (МРУ) регулируют скорость схода шихтовых материалов. Питатели качаются (относительно своей оси) то в одном, то в другом направлении. Линейная скорость движения бимсов ППД должна быть равна линейной скорости схода шихты в данном сечении печи при ее нормальной работе. Число колебаний питателей в зависимости от производительности печи выбирается по графику (рис 4.12). Дополнительно скорость колебаний нижнего питателя регулируется по перепаду давлений между газом в зоне охлаждения печи и инертным газом, поступающим в нижний газодинамический затвор печи (НГДЗ). Три верхних питателя постоянного действия представляют собой водоохлаждаемые валы диаметром 600 мм с закрепленными на них бим-

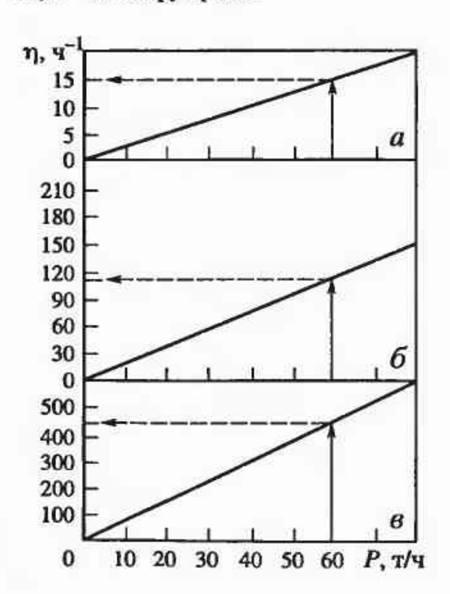


Рис. 4.12. Графики работы питателей постоянного действия (ППД):

а – верхние ППД; *б* – средние ППД; *в* – нижние ППД; η – число колебаний; *P* – производительность

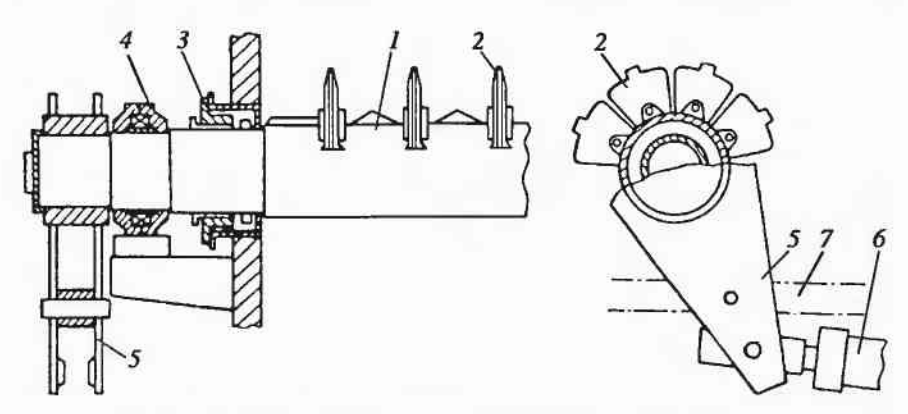


Рис. 4.13. Верхний питатель постоянного действия (ППД):

1 — водоохлаждаемый вал; *2* — бимсы; *3* — сальник; *4* — подшипник; *5* — приводной рычажный механизм; *6* — гидропривод; *7* — привод на крайние валы

сами (рис. 4.13). Валы трех средних и одного нижнего питателей не охлаждаются. Средние валы развернуты относительно оси верхних на 90°. Привод валов гидравлический. Углы поворота питателей регулируются путем перестановки концевых выключателей, частота колебаний регулируется задатчиком с центрального поста управления.

Кожух конусной части печи не футерован. Целесообразно футеровать верхнюю часть конуса примерно на 300–500 мм, чтобы избежать разрыва сварного шва на стыке цилиндрической и конусной частей кожуха.

Охлаждающий газ подается в зону охлаждения печи через газораспределительное устройство (рис. 4.14), которое удерживается внутри зоны охлаждения при помощи поперечно расположенной пустотелой балки из жаропрочного металла, имеющей форму равнобедренного треугольника и служащей для подвода охлаждающего газа к газораспределителю. Горячий запыленный газ из зоны охлаждения выводится по специальным каналам постоянного действия (коробам), расположенным под верхними питателями, и направляется в скруббер охлаждающего газа. Полезный объем зоны охлаждения составляет 120 м^3.

Расстояние между горизонтом фурм и каналами выхода охлаждающего газа называется промежуточной зоной, высота которой (~ 3 м) позволяет работать с двумя циркулирующими потоками газа (восстановительный цикл и цикл охлаждения) без их смешивания. Полезный объем промежуточной зоны равен 50 м^3.

Охлажденный до 20–40 °С продукт через нижний газодинамический затвор постоянно выгружается из печи маятниковым разгрузочным устройством. В нижней части разгрузочной трубы расположен отсечной шибер, автоматически перекрывающий разгрузочную трубу,

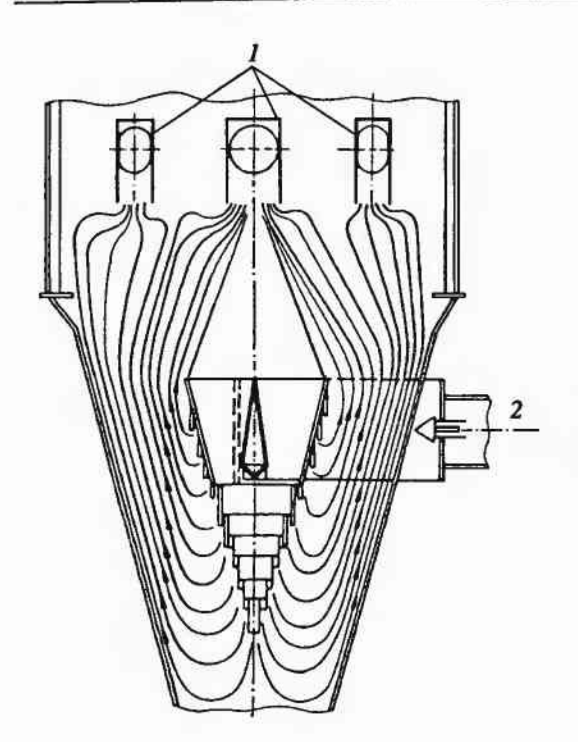


Рис. 4.14. Система подачи охлаждающего газа:

1 – газоотводы охлаждающего газа; *2* – ввод охлаждающего газа

если давление в печи превысит давление инертного газа, поступающего в газодинамический затвор, если нарушена сплошность потока выгружаемого материала или если содержание CO на выгрузке превышает 2500 млн$^{-1}$. Для контроля сплошности потока материалов на разгрузочной и загрузочной трубах установлены радиационные датчики с использованием изотопов кобальта.

Для контроля температуры и состава газа по горизонтали зоны восстановления установлены три обсадные трубы (зонды) из жаростойкой стали, в которых расположены хромель-алюмелевые термопары, и трубки для забора газа с трех горизонтов. Зонды крепят на куполе печи при помощи сварки.

К оборудованию шахтной печи также относятся маслостанция с гидроприводами и скруббер обеспыливания. Запыленный воздух отсасывается вентилятором скруббера обеспыливания при загрузке промежуточного бункера шихтой и при выгрузке материалов из печи МРУ. Запыленный воздух очищается водой в скруббере и выбрасывается чистым в атмосферу. Если отсасываемый воздух имеет повышенное содержание CO, то скруббер автоматически отсекается от печи и поток воздуха переводится на свечу, установленную рядом с шахтной печью.

Скруббер колошникового газа

Запыленный колошниковый газ с температурой 150–500 °С поступает в скруббер колошникового газа (рис. 4.15) через трубу Вентури. Проходя через горловину трубы, частицы пыли движутся быстрее, а расстояние между ними уменьшается. Вода, подаваемая через сопло в горловину, коагулирует частицы пыли, увеличивая их массу. Для предотвращения оседания пыли на внутренней стенке кожуха трубы Вентури предусмотрено его омывание при помощи восьми форсунок с тангенциальным вводом воды. На выходе из трубы Вентури скорость частиц пыли увеличивается, и они направляются на поверхность воды, которая находится в конусе скруббера. Частицы пыли оседают в зумпфе, а газ поступает в слой насадки и движется в противотоке с водой, в результате чего его температура снижается примерно до температуры воды. В каче-

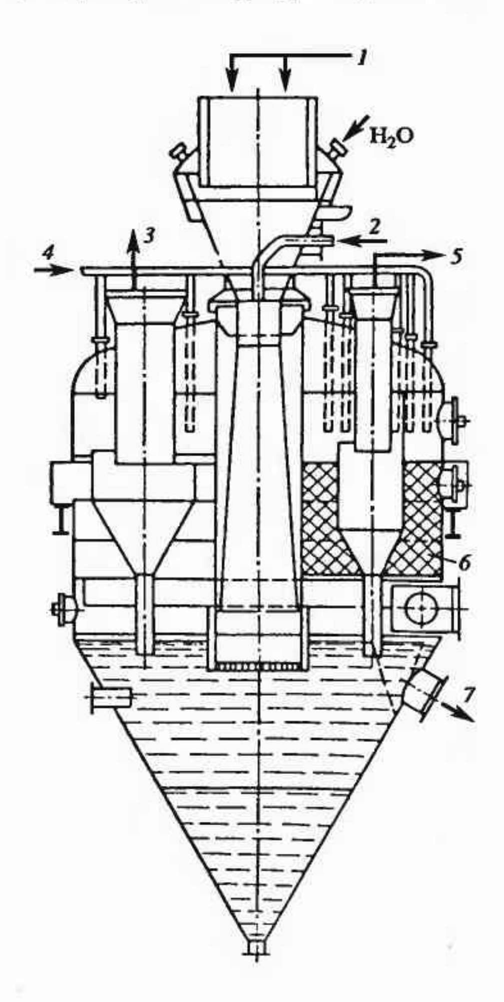


Рис. 4.15. Скруббер колошникового газа:

1 – вход колошникового газа; *2* – подача воды на орошение трубы Вентури; *3* – технологический газ к компрессорам; *4* – подача воды на орошение насадки; *5* – топливный газ к горелкам реформера; *6* – насадка; *7* – слив воды

стве насадки используется полипропилен седлообразной формы размером 75 мм. Удельная поверхность насадки 90 м^2/м^3. Можно в качестве насадки использовать тяжелые породы деревьев. Например, на одном из заводов Германии используют брусья тикового дерева размером 100 × 50 × 1500 мм. Если решетки, удерживающие насадку, закреплены хорошо, то можно использовать другие, более легкие породы деревьев.

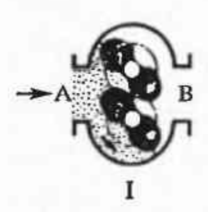
С помощью перегородки газовый поток разделяется. Около 30% колошникового газа, предназначенного для отопления реформера, должно быть по возможности осушено, что достигается орошением этой части насадки более холодной водой и использованием на выходе из скруббера циклонного каплеотделителя.

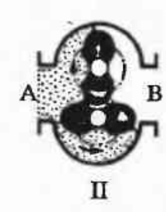
В каплеотделителе газ проходит через направляющие лопатки, закручивается по спирали и выходит вверх через трубу. Капельная влага стекает в зумпф скруббера по трубе. Другая часть колошникового газа (70%) предназначена для подачи на конверсию. Регулированием температуры воды газ доводится до необходимого уровня влагосодержания. Температура насыщенного газа, покидающего скруббер, составляет ~ 50 °С. Зумпф скруббера с двумя сливами, установленными на разных уровнях, разделяется на три сектора, каждый из которых имеет свой слив. Вода со шламом из нижнего сектора отводится через слив в нижней части скруббера. Размеры сливов выбраны так, чтобы высокая скорость течения воды предотвращала осаждение шлама в трубопроводе. Корпус скруббера цельносварной конструкции, вместимость 200 м^3, диаметр 6 м, толщина стенки 10 мм. Скруббер эффективно перерабатывает до 120 тыс. м^3/ч газа.

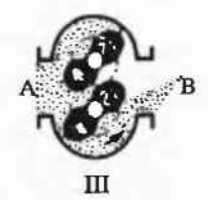
Компрессоры технологического и охлаждающего газов

Для создания циркуляции в цикле технологического и охлаждающего газов установлены ротационные компрессоры, привода которых имеют постоянное число оборотов. В цикле технологического газа давление повышается в двух ступенях. В первой ступени установлены параллельно два компрессора (давление повышается с 0,12 до 0,18 Па), во второй ступени – один компрессор (давление повышается с 0,18 до 0,25 МПа). Особенностью ротационных компрессоров является то, что они создают постоянные по объему газовые потоки, расход газа на процесс регулируется количеством возвращаемого в компрессор газа.

В корпусе компрессора находятся два симметричных ротора. К стороне нагнетания газ подается в полость, образованную роторами и корпусом компрессора (рис. 4.16). На роторах продольно установлены пластины, с помощью которых можно регулировать зазор между ротором и корпусом компрессора. Для уплотнения зазоров в компрессор







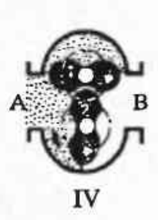


Рис. 4.16. Схема работы компрессора:
I–IV – циклы рабочего хода; А – вход; В – выход

впрыскивается чистая оборотная вода. Способ и место подачи этой воды существенно влияют на стойкость роторов и корпуса. Подача воды на ротор (0,2–0,3 м^3/ч) приводит к явлению кавитации. На ОЭМК воду подают на расстоянии 1,2–1,5 м от роторов при помощи форсунки. После внедрения этого способа износ корпуса и роторов компрессоров прекратился.

Компрессоры рассчитаны на частоту вращения 367 мин$^{-1}$, при этом производительность по газу составляет 70 тыс. м^3/ч. Изменять частоту вращения можно, поменяв редуктор. Компрессор помещен в звукопоглощающий колпак, в полости которого установлен датчик контроля предельно допустимых концентраций оксида углерода.

Техническое обслуживание ротационных компрессоров в основном ограничивается обслуживанием систем маслопитания и водоснабжения. Один раз в год должна проводиться инспекция высококвалифицированным ремонтным персоналом. Максимально допустимый перепад давления между входом и выходом газа на компрессоре не должен превышать 0,08 МПа, а при нормальной эксплуатации он составляет 0,06 МПа.

Регулируется перепад давления путем открытия ручного вентиля по байпасному газопроводу, при пуске компрессоров технологического газа давление в установке понижается на 4–5 кПа, поэтому перед пуском рабочее давление в установке необходимо увеличивать на эту величину.

Холодильник технологического газа

Газ от компрессоров отводится с температурой 70–80 °С. Для охлаждения технологического газа применяется холодильник (рис. 4.17) противоточного типа, имеющий цельносварной корпус вместимостью 41 м^3. В качестве насадок используются цилиндры из легированной листовой стали. Вода для охлаждения газа поступает из оборотного цикла холодильника и добавляется из первого оборотного

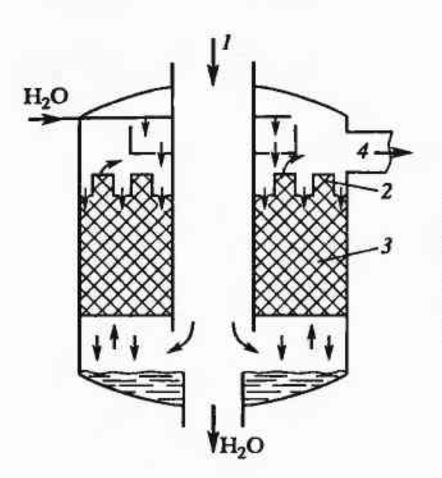


Рис. 4.17. Холодильник технологического газа:

1 – ввод технологического газа; *2* – желоб для распределения воды; *3* – насадка; *4* – выход технологического газа

цикла водоснабжения с температурой ~ 30 °С. Необходимое влагосодержание технологического газа достигается точной регулировкой температуры поступающей на холодильник воды.

Специального технологического обслуживания холодильник не требует. В период капитальных ремонтов при необходимости промывается насадка.

Обычно температура технологического газа, поступающего от компрессоров, находится в пределах 70–75 °С и хорошо поддается регулированию изменением температуры газа на выходе из скруббера колошникового газа. В связи с этим в холодильник технологического газа, как правило, вода не подается и он своей функции не выполняет.

Каплеотделитель технологического газа

Газ от холодильника технологического газа вследствие насыщения его водой в компрессорах технологического газа и холодильнике несет капельную влагу. Капельная влага может образовываться в трубопроводах за счет охлаждения в них газа и колебания давления. Такой газ нецелесообразно подавать на трубы рекуператора, так как это приводит к резкому снижению температуры трубных блоков и преждевременному выводу их из строя. Капельная влага в каплеотделителе осаждается за счет резкого увеличения объема. Вместимость каплеотделителя ~ 30 $м^3$. Конденсат постоянно через трубу отводится во второй оборотный цикл водоснабжения. Специального технологического обслуживания каплеотделитель не требует. Постоянно необходимо контролировать выделение конденсата, что говорит о полной степени насыщения технологического газа парами воды при данной его температуре.

Реформер

В реформере из смеси технологического и природного газов производится конвертированный газ, который используется в шахтной печи для восстановления оксидов железа. Процесс конверсии проходит в реакционных трубах, заполненных катализатором. Требуемое для этого тепло в межтрубном пространстве реформера получают при помощи газовых горелок принудительного типа. Для отопления используется смесь колошникового и природного газов. Горячий дымовой газ отводится через рекуператор, а одна десятая его используется при производстве инертного газа. Эта часть подается в систему инертного газа, минуя рекуператор. Воздух на горелки реформера подается принудительно с помощью главной и вспомогательной воздуходувок.

Реформер имеет газоплотный корпус из листовой стали. Ширина реформера 11, длина 40, высота между днищем и сводом реформера в свету 8 м (рис. 4.18). В реформере 288 реакционных труб диаметром 200 мм расположены в четыре ряда по 72 трубы в каждом. Большое распространение в мире получило применение реакционных труб диаметром 250 мм, что сокращает общее число труб при равной производительности реформера на 30%, однако при этом ухудшаются условия работы катализатора.

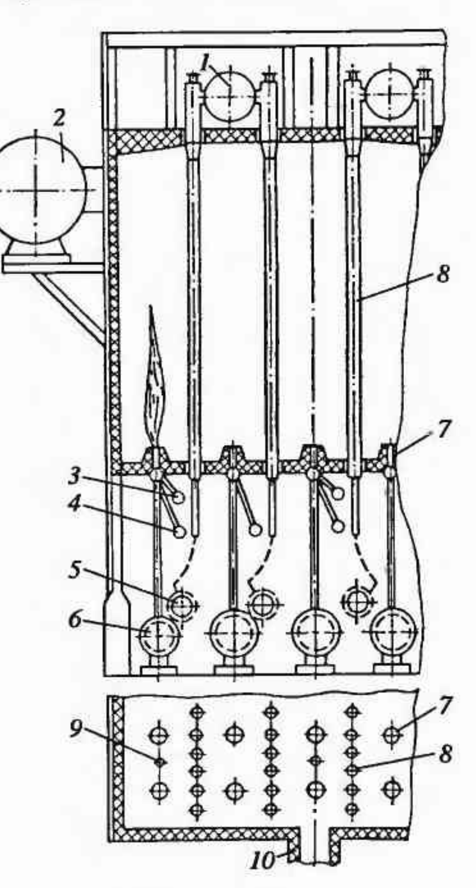


Рис. 4.18. Схема реформера:

1 – коллекторы конвертированного газа; *2* – дымовой газ; *3* – топливный газ; *4* – холодный воздух; *5* – смешанный газ; *6* – горячий воздух; *7* – главные горелки; *8* – реакционные трубы; *9* – вспомогательные горелки; *10* – дым на инертный газ

Каждый ряд труб включает двенадцать секций по шесть труб. Металлоконструкция реформера с тринадцатью несущими рамами расчленена на

двенадцать секций. Каждая секция имеет свои отводы дымового газа, с двух сторон реформера сечение отводов по ходу дыма уменьшается, что создает оптимальное гидравлическое сопротивление дымового тракта, которое позволяет поддерживать по длине реформера равномерное температурное поле.

Отопление реформера осуществляется горелками, расположенными в его днище. Здесь установлены 120 главных горелок в пять рядов и 36 вспомогательных в три ряда. На торце реформера, обращенном к рекуператору, подсоединен футерованный трубопровод, по которому часть дыма отводится в систему получения инертного газа. На главных горелках сжигается топливный газ (часть очищенного и охлажденного колошникового газа в смеси с природным газом). Воздух на главные горелки при 580–600 °С подается главной воздуходувкой через рекуператор установки. На вспомогательных горелках сжигается природный газ с холодным воздухом от вспомогательной воздуходувки.

Горелки работают при коэффициенте избытка воздуха 1,05–1,07. Низкое содержание кислорода позволяет использовать дым для производства инертного газа.

Система вспомогательных горелок не зависит от работы установки металлизации и предназначена для разогрева реформера от температуры окружающей среды до 930–940 °С и поддержания реформера в разогретом состоянии ври 940–950 °С в случае перерыва в работе установки металлизации. Такой режим работы вспомогательных горелок позволяет избежать термических ударов в реформере и значительно увеличить срок службы футеровки и реакционных труб.

Конвертированный газ, выходящий из реакционных труб реформера при 900–920 °С, поступает на два сборных футерованных коллектора, расположенных над реформером. Под днищем реформера находятся футерованные продольные коллекторы воздуха главных горелок и теплоизолированные коллекторы смешанного, топливного и природного газов и воздуха вспомогательных горелок. Здесь же предусмотрены переходные мосты, обеспечивающие доступ обслуживающему персоналу к реакционным трубам, шаровым клапанам вспомогательных горелок и продольным коллекторам. Торцевые стены реформера оборудованы на двух горизонтах специальными гляделками для визуального контроля работы реформера.

Огнеупорная футеровка реформера обеспечивает минимальные потери тепла. Температура кожуха не превышает 100 °С. Это достигается использованием высококачественных огнеупорных волокнистых материалов, легковесных изделий, конструкцией футеровки и высоким качеством выполнения футеровочных работ.

Свод реформера выполнен из девяти слоев огнеупорных матов типа ВГР-130, каждый толщиной 25 мм. Огнеупорные маты поддерживаются специально приваренными к своду штифтами и огнеупорными вставками.

Боковые стены реформера выполнены из нескольких слоев блочной изоляции толщиной 70 мм марки МКРВ–340, примыкающей к кожуху, и легковесных огнеупорных кирпичей марки ШЛ-1,0 толщиной 230 мм. Огнеупорные кирпичи крепятся к кожуху при помощи специальных жароупорных крючьев. Такая конструкция позволяет иметь тонкостенную футеровку, надежно связанную с боковыми стенами реформера.

Днище реформера состоит из блочной изоляции толщиной 125 мм, прилегающей к кожуху днища, одного слоя легковесных огнеупоров ШЛ-1,0 толщиной 64 мм и слоя гранулированного шамота ШКН-3 толщиной 115 мм. Используется бой шамота фракцией 15–30 мм. Это позволяет в период монтажа ходить по огнеупорам днища с использованием досок, настилаемых на бой шамота. В днище имеются проемы из фасонных шамотных изделий ШК-35 для прохода реакционных труб. Огнеупорная футеровка реформера позволяет иметь температуру кожуха ⩽ 100 °С при низких эксплуатационных затратах.

Реакционные трубы (рис. 4.19) изготавливают центробежным литьем из жаропрочного материала, главными компонентами которого являются никель и хром. В нижней части трубы содержится до 36% Ni и до 26% Cr, в верхней части – до 50% Ni и до 29% Cr. Сваренные трубы проходят гидравлическое испытание водой под давлением 4 МПа в течение 15 мин.

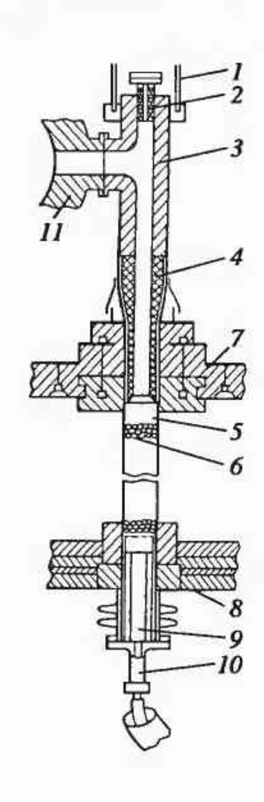


Рис. 4.19. Реакционная труба в разрезе:

1 – подвеска трубы; *2* – фланец с запорной пробкой; *3* – тройник; *4* – изолирующая вставка; *5* – реакционная труба; *6* – катализатор; *7* – свод реформера; *8* – днище реформера; *9* – подставка под катализатор; *10* – труба смешанного газа; *11* – коллектор конвертированного газа

Трещины и шлаковые включения на трубах и сварных швах не допускаются. Внутренняя стенка трубы для удаления пористости должна быть механически обработана. Внешняя обработка труб допускается только на их концах на высоту ≤ 75 мм. Трубы поставляются маркированными в связках с использованием деревянных прокладок.

Реакционная труба с предварительно приваренным тройником навешивается в топочное пространство реформера. Нижний фланец расположен ниже кожуха днища реформера. Прежде чем надеть нижний фланец на трубу, надевают тканевый компенсатор для уплотнения пространства между реформером и трубой. Компенсатор позволяет трубе свободно растягиваться вниз и препятствовать подсосу воздуха в полость реформера. Такой же компенсатор используется для уплотнения свода реформера. Нижние фланцы реакционной трубы при необходимости можно демонтировать, вынув полукольца из пазов трубы. Поворачивая на 90° поддерживающую вставку, вынимают держатель катализатора, что дает возможность вынуть из реформера через его свод реакционную трубу и освободить ее от катализатора.

Реакционная труба в верхней части имеет теплоизоляционную вставку, выполненную из жаропрочной листовой стали и заполненную огнеупорным волокнистым материалом типа каолиновой ваты. Выше вставки находится тройник, футерованный огнеупорными изделиями. Эта часть реакционной трубы имеет неоптимальную конструкцию, что приводит к выделению сажистого углерода из газовой фазы и сжатию вставки. За счет этого перекрывается проход газового потока, что приводит к разогреву материала кожуха тройника. Через три года работы печи № 1 ОЭМК было выявлено, что 100% труб имели деформированные вставки, а площадь прохода газа сократилась на 50–70%.

Система охлаждения конвертированного газа

Температура и состав конвертированного газа перед подачей в шахтную печь должны быть дополнительно откорректированы для создания оптимальных условий в зоне восстановления печи. Температура корректируется в широких пределах (680–900 °C). Уровень температуры устанавливается в зависимости от температуры размягчения шихтовых материалов.

Из общего коллектора конвертированного газа отводится регулируемая часть газа в холодильник конвертированного газа (рис 4.20). Газ охлаждается в противоточном холодильнике водой. Для этого в холодильнике размещена металлическая насадка в виде перфорированных цилиндров. Корпус холодильника газоплотный цельносварной, внутренний диаметр 2900 мм, вместимость 25 м^3.

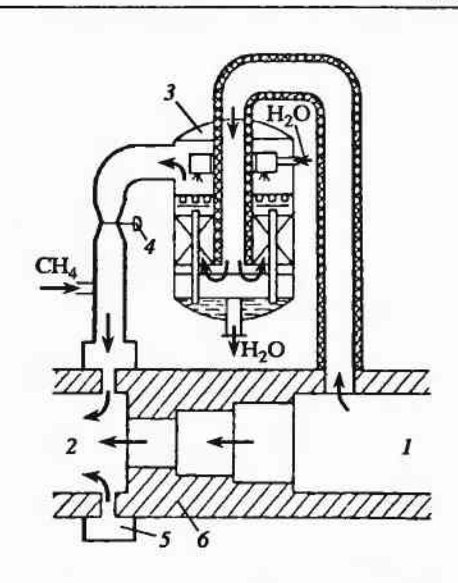


Рис. 4.20. Система регулирования температуры восстановительного газа:

1 – трубопровод конвертированного газа; *2* – трубопровод восстановительного газа; *3* – холодильник конвертированного газа; *4* – регулятор расхода охлажденного конвертированного газа; *5* – смеситель; *6* – диафрагма

В холодильник газ поступает с температурой 900 °С и выходит из него с температурой 30–40 °С в зависимости от расхода подаваемой на насадку воды, ее температуры и состояния насадки. Охлажденный газ вводится в основной поток конвертированного газа через восемь отверстий, расположенных по периметру газопровода. Одновременно сюда подается природный газ в количестве, обеспечивающем заданное содержание метана в восстановительном газе. Движение газа в направлении холодильника достигается за счет стационарного, изготовленного из огнеупоров сужающегося устройства, установленного на общем коллекторе конвертированного газа. Количество его регулируется клапаном с пневмоприводом, смонтированным на газопроводе охлажденного газа.

Системы коррекции температуры и состава восстановительного газа специального технического обслуживания не требуют.

Температура и содержание метана в восстановительном газе поддерживаются на заданном уровне автоматически. Ежесменно контролируется наличие местных перегревов кожуха холодильника, температура кожуха не должна превышать 100 °С.

Перепад давления газа на входе и выходе холодильника при нормальной работе составляет 1–2 кПа. Увеличение перепада и температуры восстановительного газа при полностью открытом клапане, регулирующем температуру, показывает, что насадка холодильника забилась. Чаще всего это происходит из-за плохого качества воды второго оборотного цикла, где накапливаются образующиеся в системе охлаждения органические соединения и простейшие одноклеточные бактерии.

Один раз в месяц во время остановки печи необходимо подавать в систему химические вещества (стабилизаторы качества воды). При этом можно использовать вещества, выделяющие свободный хлор. Однако при запуске установки металлизации в пробах отобранной воды свободный хлор не должен присутствовать.

Очистка насадки холодильника проводится на остановленной печи. Давление в установке металлизации поддерживается на уровне 500–700 Па.

Рекуператор

Рекуператор предназначен для утилизации тепла дымовых газов, выходящих из реформера (рис. 4.21). Реформер имеет два дымопровода, поэтому на одной установке металлизации имеются два работающих параллельно рекуператора. Дымовой газ из реформера с тем-

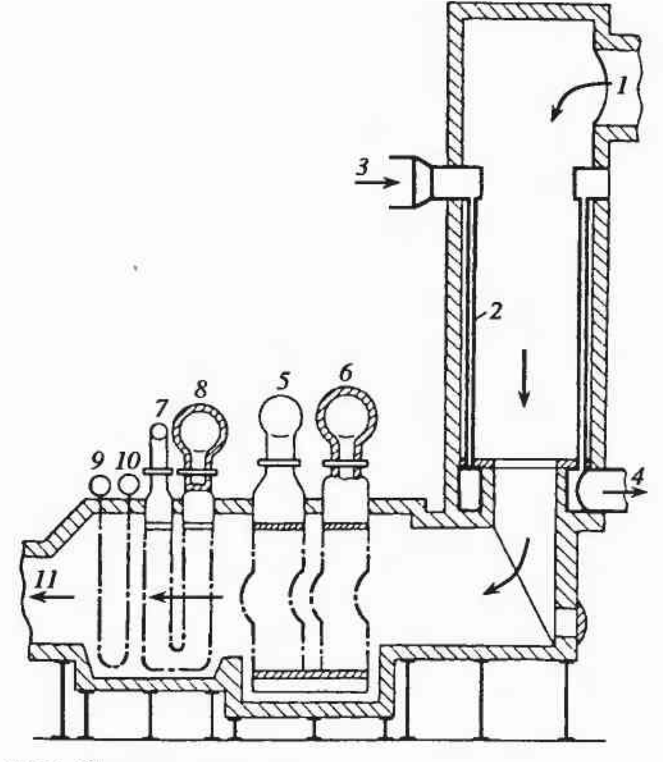


Рис. 4.21. Схема рекуператора:

1, 11 — вход и выход дымовых газов; *2* — радиационный рекуператор подогрева воздуха; *3* — ввод холодного воздуха; *4* — выход горячего воздуха; *5, 6* — вход и выход воздуха; *7, 8* — вход и выход смешанного газа; *9, 10* — вход и выход природного газа

пературой 1050–1080 °C проходит последовательно радиационную и конвективные части воздухоподогревателя, где воздух подогревается до 600 °C, затем в конвективной части происходит подогрев смешанного газа с 90 до 400 °C и природного газа до 150 °C. Дымовой газ покидает рекуператор с температурой 400 °C.

В результате подогрева смешанного газа сокращается участок подогрева газа в реакционных трубах реформера и достигается значительное снижение термических напряжений на участках ввода газа в реакционные трубы, тем самым обеспечивается продолжительный срок их службы. Кроме этого, исключаются конденсация водяных паров в подводящих трубопроводах и поступление конденсата в реакционные трубы.

Подогрев природного газа до 150 °C перед его смешиванием с технологическим газом позволяет избежать выпадения влаги из технологического газа. Подогрев воздуха для горения в реформере обеспечивает существенную экономию природного газа. Холодный воздух раздельно вводится в радиационную и конвективную части рекуператора. Распределение воздуха осуществляется с помощью регулировочных клапанов.

Радиационная часть рекуператора клеточного типа работает в прямоточном режиме, все конвективные группы – по принципу перекрестного противотока.

Для надежного предотвращения повышения допустимой температуры на выходе из рекуператора предусмотрено подмешивание к потоку дыма регулируемого количества холодного атмосферного воздуха. Для этого в канал рекуператора опущены три трубы, имеющие многочисленные отверстия, по которым холодный атмосферный воздух подсасывается к потоку дыма по всему сечению канала.

Конвективные части воздухоподогревателей, подогревателей смешанного и природного газов имеют одинаковую конструкцию и отличаются только размерами. Подогреватель включает два параллельных пучка труб из стали аустенитного класса. Пучки изготовлены из *U*-образных труб, которые приварены к входным и выходным коллекторам. Пучки расположены вертикально.

Кожух рекуператора газоплотный сварной, опирается на скользящие опоры. Огнеупорная футеровка рекуператора должна обеспечивать минимальные потери тепла, быть термостойкой и противостоять механическому износу из-за действия газового потока, имеющего скорость 20–25 м/с. Допустимая температура кожуха рекуператора не должна превышать 100 °C. Радиационная часть рекуператора имеет общую толщину футеровки 200 мм и выполняется двухслойной с использованием изоляционного бетона, легкого огнеупорного бетона и изоляционных кирпичей.

Конвективная часть рекуператора имеет толщину футеровки 185 мм. Анкеры, которые привариваются к кожуху рекуператора, должны быть жароупорными. Для лучшего сцепления с бетоном они имеют волнистую форму. Изготавливают бетонную футеровку с использованием скользящей опалубки и шаблонов отдельными картами.

Температурные швы должны быть свободными и чистыми. Во время монтажа их заполняют твердым легкосгораемым пеноматериалом. Вертикальные участки радиационной части устанавливаются с использованием огнеупорных волокнистых матов МКРВ-340. В период монтажа футеровки необходимо тщательно контролировать ее размеры. Отклонение в свету не должно превышать 10 мм. Если этого не соблюдать, то при эксплуатации температурное поле рекуператора нарушится. Кроме этого, необходимо обеспечить выполнение всех футеровочных работ при температуре ~ 5 °С. Разогрев рекуператора после окончания работ по футеровке можно проводить только после 7 сут выдержки.

Специального технического обслуживания рекуператор не требует. Он оборудован достаточным количеством термопар, чтобы постоянно контролировать эффективность его работы. Кроме этого, после рекуператора установлены газоанализаторы на метан и кислород, позволяющие контролировать газоплотность пучков труб. Ежесменно технологический персонал визуально контролирует отсутствие перегрева кожуха и через специальные смотровые окна состояние пучков труб. При остановке шахтной печи в случае выхода из строя пучков труб необходимо открыть монтажный люк поворотной камеры рекуператора. Футеровка люка обеспечивает ее быстрый демонтаж.

Данная конструкция рекуператора не является оптимальной и требует дальнейшей доработки, так как КПД рекуператора составляет 55–65%. Дальнейшее усовершенствование конструкции должно вестись в направлении возможности повышения температуры смешанного газа до 500 °С, что позволит увеличить производительность реформера на 5–10%. Другим направлением может быть использование котлов-утилизаторов, которые можно устанавливать между рекуператором и дымососом.

Оборудование цикла охлаждающего газа

Горячий, запыленный охлаждающий газ с температурой 300–500 °С через газоотводы из шахтной печи направляется в скруббер охлаждающего газа. Конструкция и работа этого скруббера аналогичны скрубберу колошникового газа, за исключением того, что здесь газовый поток не разделяется на части. Очищенный газ при нормаль-

ной работе с температурой 35–40 °С подается на вход компрессора охлаждающего газа ротационного типа. Расход охлаждающего газа в печь регулируется путем сброса части газа на вход компрессора по байпасному трубопроводу. Перед печью охлаждающий газ проходит через циклонный каплеотделитель, где за счет закручивания потока отделяется капельная влага.

Через газораспределитель, установленный в зоне охлаждения печи, газ вдувается в шихту, опускающуюся вниз.

Вместимость скруббера охлаждающего газа 102 м^3, пропускная способность 54 тыс. м^3/ч. Степень очистки 99,9%. Вместимость насадки 23,7 м^3, насадка полипропиленовая, максимально допустимая температура насадки 120 °С. Компрессор охлаждающего газа аналогичен компрессорам технологического газа. На степень газообмена между зонами охлаждения и восстановления влияют, изменяя расход инертного, природного или холодного конвертированного газов. Специального технического обслуживания система цикла охлаждающего газа не требует. Основные приемы по обслуживанию аналогичны приемам по обслуживанию скруббера охлаждающего газа и компрессоров технологического газа.

Оборудование системы инертного газа

Для обеспечения нормальной работы газодинамических затворов шахтной печи, а также для обеспечения безопасности установки используется инертный газ, который получают из дыма реформера. Система инертного газа включает четыре подсистемы: влажного инертного газа (точка росы 5 °С), сухого инертного газа (точка росы 40 °С), продувочного газа и аварийного производства инертного газа (рис. 4.22).

Часть дымового газа с температурой 1060–1070 °С охлаждается в скруббере-холодильнике инертного газа. При охлаждении большая часть влаги из дыма высаживается в скруббере-холодильнике, который имеет металлическую насадку и работает по принципу противотока. Дым из реформера отсасывается двухступенчатым компрессором ротационного типа, который установлен после скруббера-холодильника. Давление дыма повышается до 0,16 МПа. Пропускная способность скруббера-холодильника 10 тыс. м^3/ч. Температура дыма на выходе составляет 25–35 °С.

Предварительно осушенный дымовой газ направляется к установке осушки холодом (теплообменному аппарату), где газ дополнительно охлаждается за счет воды и фреона. Инертный газ, имеющий точку росы 5 °С (влажный инертный газ), подается в верхний динамический

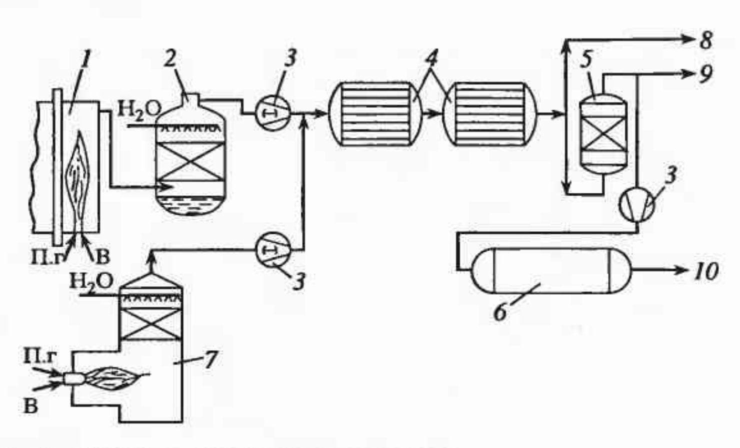


Рис. 4.22. Цикл получения инертного газа:

1 – реформер; *2* – холодильник инертного газа; *3* – компрессор; 4 – установка осушки холодом; *5* – установка адсорбционной осушки; *6* – резервуар продувочного газа; *7* – установка аварийного производства инертного газа; П.г – природный газ; В – воздух; *8* – влажный инертный газ; *9* – сухой инертный газ; *10* – продувочный газ

затвор в количестве 1300–1500 $м^3$/ч и в нижний в количестве 2500–2700 $м^3$/ч. Другая часть этого газа подвергается дополнительному удалению влаги в установке адсорбционной осушки. На этой установке газ поочередно проходит через слой силикагеля, находящегося в двух адсорберах. Один адсорбер работает в режиме осушки газа, другой – в режиме регенерации силикагеля. Режим регенерации осуществляется инертным газом, который подогревается электроподогревателем до 80–120 °С. Этим газом продувают в течение 8–10 ч адсорбер, и влага при разогреве силикагеля удаляется.

Инертный газ после адсорберов подается компрессорами в резервуары продувочного газа вместимостью 350 $м^3$, где он хранится под давлением 0,8–1,1 МПа. Этот газ используется для продувки импульсных линий контрольно-измерительных приборов (КИП), освобождая их от пыли и конденсата, а также для продувки всей установки в случае выхода из строя установки по производству инертного газа.

Бóльшая часть сухого инертного газа используется для заполнения инертным газом бункеров хранения металлизованного продукта, уплотнения сальников питателей постоянного действия и инертизации трехходовых течек и грохотов при транспортировке по конвейерам металлизованных окатышей.

В случае нехватки инертного газа на две установки металлизации предусмотрена одна аварийная установка производства инертного газа. Специальная установка оснащена камерой сгорания природного газа с воздухом для получения дыма с содержанием 1–3% кислорода.

Система аварийного производства инертного газа подключается к аварийному источнику электроэнергии и автономному источнику снабжения водой. Система производит до 3000 $м^3$/ч инертного газа, что достаточно для инертизации важнейших частей двух установок на период их остановки.

Оборотные циклы водоснабжения установок металлизации

Одной из важнейших проблем при производстве металлизованных окатышей в шахтных печах является рациональное использование воды оборотных циклов водоснабжения. Работа печей на повышенных расходах свежей технической воды связана, как правило, со стремлением снизить солесодержание для предотвращения твердых отложений, а также температуру охлаждающей воды.

Для того чтобы достигнуть предельно допустимого уровня потребления свежей технической воды и сокращения продувочных вод, необходима организация оптимального водно-химического режима, включающего стабилизацию воды против образования отложений, коррозии металла и биообрастаний. Кроме этого, необходимо обеспечить высокий уровень эксплуатации оборотных систем, включая лабораторный контроль за химическим составом воды, контроль за эффективностью работы охладителей и аппаратов очистки воды и постоянный контроль за потреблением свежей и сбросом продувочной вод.

В оборотных циклах водоснабжения в зависимости от условий их эксплуатации и качества подпиточной воды производят обработку воды оборотных циклов для ее стабилизации. Подкисление воды используют в случае нарушения углекислотного равновесия и образования карбонатных накипей. Вводят кислоту в воду в количестве, достаточном для пополнения дефицита. В цехе прямого получения железа не рекомендуется использовать соляную кислоту, так как хлор может переходить в газовую фазу и отравлять катализатор. При обработке воды серной кислотой важно обеспечить точную ее дозировку, иначе может возникнуть коррозия оборудования. В качестве подкислителей используют, кроме кислот, аммонийные соли, при этом уменьшается агрессивность воды. Соли аммония можно вводить в любую точку оборотного цикла, включая подпиточную воду.

Фосфатирование воды проводят для снижения кристаллизации карбоната кальция и покрытия металла прочной фосфатной пленкой, препятствующей коррозии. Достаточно поддерживать концентрацию P_2O_5 в воде равной 1,5–2,0 мг/л. Обработку ведут при температуре нагрева воды $\leq$60–70 °C. В установках металлизации этот метод можно

использовать, не превышая предельной концентрации пентоксида фосфора, так как при большем содержании он может попадать на катализатор, снижая его активность.

При высокой карбонатной жесткости используют известь, которая связывает углекислоту с образованием карбонатных ионов и переводом солей Ca^{2+} и Mg^{2+} в малорастворимые соединения $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$. Метод можно использовать в третьем оборотном цикле, куда постоянно отводится шлам. Умягчение воды проводят не только известью, но и натрий-катионированием или водород-катионированием. В воде остаются лишь хорошо растворимые натриевые соли. При этом методе в систему добавляется только вода для восполнения потерь на испарение и ветровой унос.

Защиту металлов от коррозии осуществляют путем образования и поддержания в трубах и аппаратах небольших слоев накипи карбоната кальция. Пленка состоит из 50–70% оксидов железа и 10–20% карбоната кальция, остальное – кремниевая кислота. Толщина пленки не должна превышать 0,5 мм.

Борьбу с биообрастаниями ведут с помощью реагентной обработки воды. В качестве реагентов используют медный купорос и хлор. При этом оборотные циклы работают, ведется обработка воды, но установки металлизации находятся в холостом режиме. После обработки воды хлором свободный хлор из воды улетучивается через 8–10 ч, после чего есть возможность пуска установок металлизации в работу, не опасаясь отравления катализатора свободным хлором.

Система оборотного водоснабжения установок производства металлизованных окатышей. Система оборотного водоснабжения установок металлизации предназначена для охлаждения оборудования, очистки и охлаждения технологических газов и поддержания влагосодержания газов.

Каждый блок, состоящий из двух установок металлизации, имеет свою систему водоснабжения, состоящую из трех оборотных циклов. В каждый оборотный цикл вводится подпиточная вода и отводится продувочная. Из первого цикла продувочная вода поступает во второй, из второго в третий, а из него в систему комбината для дальнейшей очистки и обработки.

Первый оборотный цикл чистой воды (рис. 4.23) предназначен для охлаждения оборудования и обеспечения подачи чистой воды на уплотнение сальников насосов. Холодная вода через две ступени очистки в циклонном и щелевом фильтрах подается насосами к потребителям: на впрыск ротационных компрессоров, охлаждение масла дымососа, установку осушки инертного газа, охлаждение масла гидросистемы и валов верхних питателей постоянного действия (ВППД).

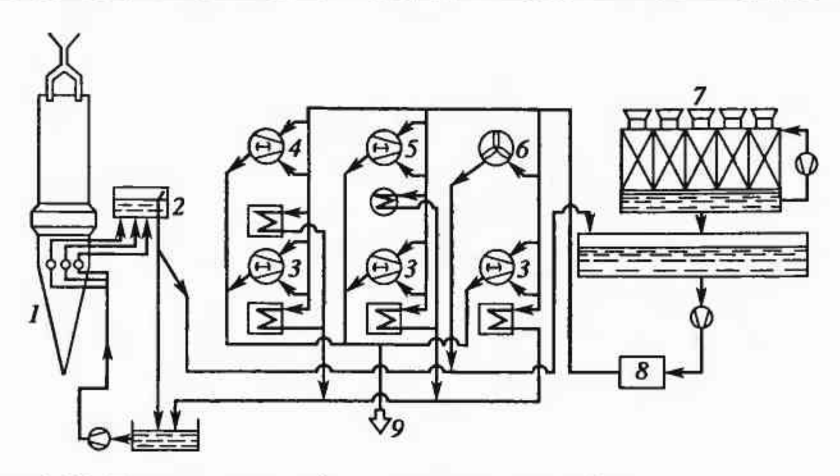


Рис. 4.23. Первый чистый оборотный цикл водоснабжения:

1 – ВППД шахтной печи; *2* – аварийный резервуар охлаждающей воды; *3* – компрессоры технологического газа; *4* – компрессор охлаждающего газа; *5* – компрессор инертного газа; *6* – дымосос; *7* – градирня; *8* – фильтр; *9* – продувочная вода во второй цикл чистой воды

От потребителей вода через погружные трубы (газовые гидрозатворы) поступает в резервуар горячей воды и насосами подается для охлаждения в пятисекционную градирню, после чего самотеком поступает в резервуар перед насосами, подающими воду на фильтры.

Для аварийного охлаждения валов ВППД на случай остановки насосов предусмотрена аварийная емкость, расположенная выше питателей. Вода из нее может самотеком подаваться на питатели, где за счет испарения происходит аварийное охлаждение валов.

Подпиточная вода в количестве 11–12 м^3/ч подается в приемный резервуар перед подачей воды на фильтры.

Второй оборотный цикл чистой воды (рис. 4.24) предназначен для охлаждения конвертированного газа, дыма реформера при производстве инертного газа, заполнения гидрозатвора свечи блока установок металлизации и поддержания заданного влагосодержания технологического газа.

С помощью третьего оборотного цикла грязной воды (рис. 4.25) очищаются от пыли и охлаждаются колошниковый и охлаждающий газы, регулируется влажность технологического газа, поступающего на конверсию, проводится очистка смеси газа и воздуха системы аспирации.

Шлам из конических частей скрубберов колошникового и охлаждающего газов через гидрозатворы поступает на сетчатый фильтр, где отделяются его твердые частицы от воды. Вода поступает в резервуар с

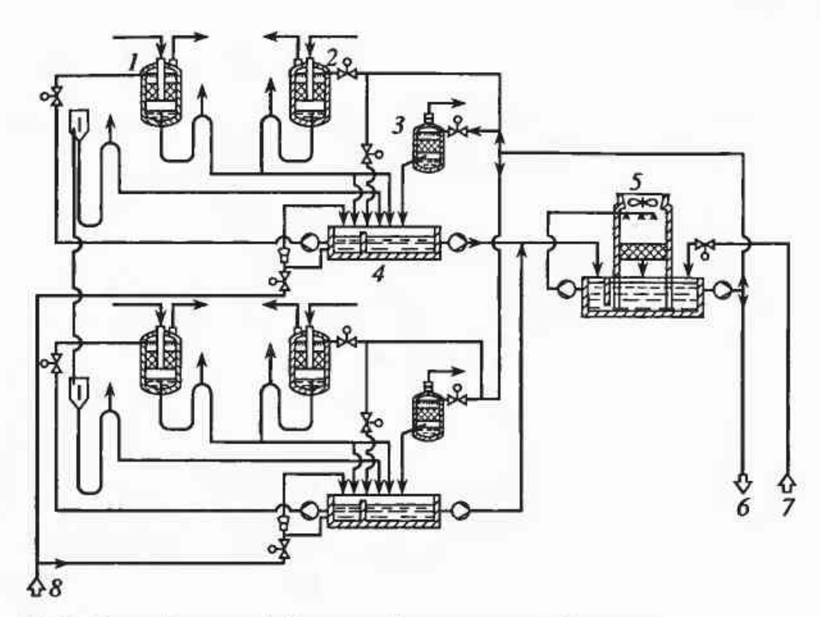


Рис. 4.24. Второй чистый оборотный цикл водоснабжения:

1 – холодильник конвертированного газа; *2* – холодильник технологического газа; *3* – холодильник инертного газа; *4* – бассейн; *5* – градирня; *6* – продувочная вода в третий цикл водоснабжения; *7* – техническая вода; *8* – пар для подогрева бассейнов в зимнее время

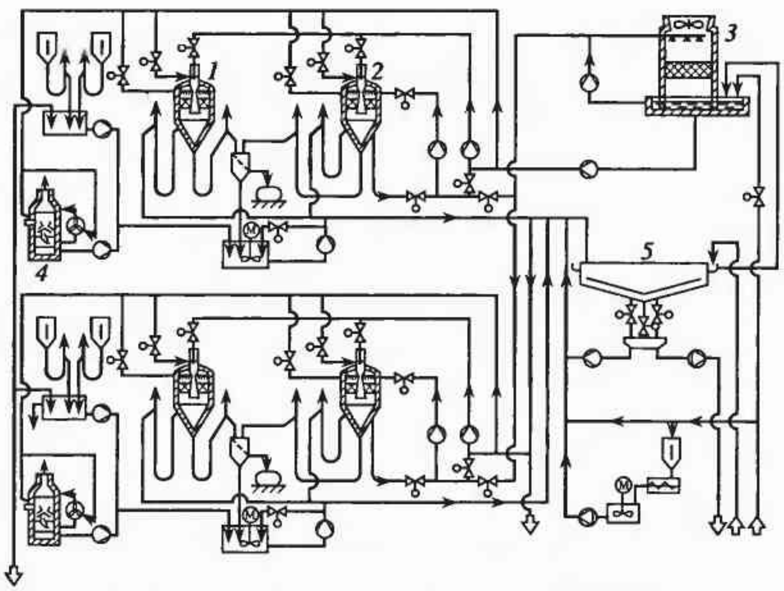


Рис. 4.25. Третий грязный оборотный цикл водоснабжения:

1 – скруббер охлаждающего газа; *2* – скруббер колошникового газа; *3* – градирня; *4* – пылеулавливание на выгрузке окатышей из шахтной печи; *5* – сгуститель

Таблица 4.8

Показатели качества воды, используемой при эксплуатации установок металлизации

Показатель	Техническая (подпиточная) вода	Оборотный цикл		
		I	II	III
Содержание взвешенных частиц, мг/л	2–5	5–20	5–20	40–70
pH	8–9	7–9	7–9	7–9
Общая жесткость, мг-экв/л	3,5–4,3	3,7–4,7	5,6–9,2	
Щелочность, мг-экв/л	1,0–1,5	2,0–3,5	3,1–3,9	3,3–5,4
Хлориды, мг/л	70–90	65–85	70–200	70–100
Сульфаты, мг/л	70–100	60–100	90–300	80–120
Солесодержание, мг/л	300–350	370–700	490–1050	400–1050

механическим перемешиванием, туда же поступает грязная вода системы аспирации. Насосами грязная вода подается в отстойник диаметром 45 м. Отделенные на сетчатом фильтре частицы вывозятся ковшовым автопогрузчиком для дальнейшей переработки.

Осветленная вода из отстойника самотеком поступает в резервуар горячей воды, откуда одна ее часть подается на охлаждение в двухсекционной градирне, а другая после регулирования температуры – в технологический процесс.

Требования к качеству воды оборотных циклов водоснабжения. В зависимости от назначения оборотной, подпиточной и сбросной воды к ней предъявляют различные требования. Для обеспечения нормальной эксплуатации оборотных циклов качество воды должно соответствовать требованиям табл. 4.8.

В воде, сбрасываемой из третьего цикла в сеть комбината в количестве 80 м^3/ч, не должны быть превышены предельно допустимые нормы содержания следующих веществ, мг/л:

Азот аммонийный	10
Нитриты	0,5
Сульфаты	100
Солесодержащие	500
Хлориды	200

Контроль технологических параметров и автоматическое управление процессом

Для оптимального управления работой установок прямого восстановления и обеспечения надежной безаварийной работы обору-

дования в течение длительного времени аппаратура управления процессом выполнена в виде систем контуров регулирования и защиты агрегатов.

Контроль основных технологических параметров. Способ контроля и вид используемого оборудования выбираются в зависимости от задач контроля. Используются лабораторные анализы сырья, продукта и состава газов. Контроль за основными показателями процесса осуществляется контрольно-измерительными приборами (КИП). Первичные датчики установлены в различных системах установки в зависимости от измеряемого параметра. На центральном пульте управления (ЦПУ) установлены вторичные указывающие, регистрирующие, регулирующие и сигнализирующие приборы. В качестве вторичных используются панельные приборы. В последнее время все большее распространение получают дисплейные устройства с выдачей по заказу оператора информации в виде таблиц, рисунков и графиков.

Автоматические регуляторы. На установке металлизации используются локальные схемы регулирования. Пять основных стандартных контуров применяют для регулированиядавления, температуры, состава газа, соотношения между потоками и расходами. Все эти системы включают следующие элементы: датчик(термопара, диафрагма, уровнемер, газоанализатор и т. д.); преобразователь, преобразующий первичную информацию датчика в стандартные электросигналы; сравнительное устройство (регулятор), где сравниваются показания датчика и заданное на регуляторе значение (задатчик или уставка); электропневматический преобразователь, обеспечивающий получение, преобразование и усиление сигнала управления; исполнительный механизм; блок питания регулятора.

В первом стандартном контуре регулирование происходит изменением переменной таким образом, чтобы уменьшить величину отклонения с уставкой. Этот тип регулирования используется, когда параметр изменяется достаточно медленно и отклонения невелики. Таким контуром регулируются температура восстановительного газа, содержание CO_2 в конвертированном газе, давление колошникового газа, температура холостого хода реформера и перепад давлений в газодинамических затворах.

Второй стандартный контур является каскадным (или контуром пропорциональности). Он служит для поддержания заранее предусмотренного отношения одной переменной к другой. Любое отклонение нерегулируемой переменной вызывает пропорциональное изменение измеряемой переменной. Таким образом, поддерживаются соотношения расходов технологического и природного газов, поступающих на конверсию и топливного газа и воздуха на главные горелки и т. д.

Третий стандартный контур широко используется для защиты технологического оборудования и контроля большого числа переменных процесса. Измеряемая переменная поступает в блоки сравнения, где сравнивается с уставками. Часто их называют разомкнутыми контурами, так как они не несут функции регулирования. В данной системе работает программируемая вычислительная машина Simatik. За 0,4 с происходит процесс опроса всех переменных. И если хотя бы одна из них превышает заданное значение, то машина выдает сигнал тревоги на ЦПУ, в случае непринятия персоналом соответствующих мер и превышения значения блокировки происходит остановка процесса металлизации. Оповестительная система построена по принципу: первый прибыл – первым обслужен, т. е. сообщает оператору, какая неполадка возникла первой.

Четвертый стандартный контур относится к свободно программируемым логическим регуляторам (система PLC) для обеспечения многорежимных блокировок и управления электродвигателями. Это относится к системам транспорта окисленных и металлизованных окатышей, системам оборотного водоснабжения установок и т. д. Основное отличие системы PLC от обычной релейной системы заключается в возможности изменять программу работы электродвигателей без физической модификации схемы соединений. То же можно сказать и о системе Simatik, где можно при помощи программатора изменять блокировки и очередность работы оборудования.

Пятый стандартный контур – это контур ручного управления.

В качестве исполнительного механизма в системах автоматического регулирования используются пневматические регулирующие клапаны и заслонки мотылькового типа. Основной элемент пневматического исполнительного механизма – мембрана с пружиной. Источником энергии является сжатый воздух, очищенный от масел, пыли и имеющий точку росы 40 °С. По положению клапанов в момент аварийного отключения воздуха КИП их делят на две группы: О – открытый и З – закрытый. Открытие и закрытие клапанов осуществляются под действием пружины.

В качестве переключающих устройств для отсекателей используются электропневматические клапаны, действующие по принципу: ток открывает подачу воздуха в одну из полостей пневмопривода отсечного клапана. При прекращении питания катушки соленоида электрическим током происходит сброс воздуха из пневмопривода в атмосферу. В зависимости от места установки отсечных клапанов и их назначения принцип действия выбирают таким образом, чтобы при прекращении подачи электроэнергии и воздуха отсечные клапаны сработали от пружин. При этом одни клапаны закрываются, обеспечивая надежную

отсечку природного газа, топливного газа и т. д., а другие — открываются, обеспечивая подачу инертного газа в газовые системы установки. Особое внимание следует уделять проверке времени срабатывания отсечных клапанов и надежности их срабатывания.

Особенности эксплуатации установок металлизации

В процессе эксплуатации установок металлизации подбирается оптимальный технологический режим, который обеспечивает долговременную и безопасную работу оборудования, получение продукта заданного химического состава с минимальными колебаниями степени металлизации и содержания углерода, максимальную производительность при минимальных расходах сырья и энергоносителей.

Установка металлизации может находиться в режимах холостого и рабочего хода (нормального режима работы установки).

В режим холостого хода установку переводят при необходимости выполнения работ по техническому обслуживанию и ремонту частей установки, не связанных со вспомогательными горелками, реформером и рекуператором. В этом режиме природный газ на процесс не подается, компрессоры не работают, температура свода и днища реформера поддерживается вспомогательными горелками и должна быть на 50 °С выше температуры конвертированного газа на рабочем ходу, что обеспечивает увеличение продолжительности службы реакционных труб и огнеупорной футеровки реформера. Шахтная печь в этом режиме может быть остановлена без выгрузки шихты или быть пустой.

На холостой ход установка может переводиться автоматически, от срабатывания одной или нескольких блокировок контроля параметров работы оборудования, а также при отсутствии электроэнергии, природного газа или воздуха. При этом клапаны установки автоматически (под действием пружины) переходят в состояние, обеспечивающее продувку газовых систем инертным газом и поддержание в них положительного давления, тем самым исключая возможность образования взрывоопасной смеси газов.

На холостом ходу допускается остановка вспомогательных горелок для выполнения ремонтных работ на время $\leq$4 ч. За это время футеровка реформера не должна остыть до 900 °С, что дает возможность производить безопасный розжиг горелок. При продолжительной работе на холостом ходу производится продувка труб реформера инертным газом, содержащим 1–3% O_2, с целью выжигания осевшего на катализаторе углерода. Продувка воздухом недопустима из-за возможности чрезмерного подъема температуры катализатора.

В режиме рабочего хода все системы установки работают, производится конвертированный газ, окисленные окатыши подаются в печь, а из печи выгружается металлизованный продукт.

4.2.2. Процесс ХиЛ-III

Примерно 25% губчатого железа, производимого в мире, получают на установках прямого восстановления, работающих по способу ХиЛ.

В связи с относительно высоким удельным расходом энергии (17–19 ГДж/т) периодически действующие установки с ретортами начиная с 1980 г. стали заменять непрерывно действующими установками с шахтными печами, работающими по способу ХиЛ-Ш. При этом были сохранены проверенные принципы и компоненты процесса ХиЛ-I, например, способ получения газа-восстановителя, обогащение его водородом, а также ведение процесса восстановления в условиях повышенного давления и высокой температуры.

В настоящее время в Мексике по способу ХиЛ-Ш работают три установки с шахтными печами общей мощностью 3 млн т/год.

При способе ХиЛ-Ш в шахтной печи можно перерабатывать в качестве железосодержащего материала окатыши разного сорта и смеси окатышей с кусковой рудой.

Типичные пределы по химическому составу железорудных материалов, используемых на заводах в процессе HYL(ХиЛ), следующие:

$Fe_{общ}$	65–69%
Пустая порода	1,4–7,0%
P	0,01–0,1%
S	0,001–0,05%
$(SiO_2+Al_2O_3)$	1,1–4,0%
$(CaO+MgO)$	0,1–3,0%
(Na_2O+K_2O)	0,05–0,2%
CaO/SiO_2	0,02–1,5

Химический состав наиболее часто используемых железных руд и окатышей приведен в табл. 4.10.

Особенность шахтной печи заключается в том, что давление газа на входе может достигать $5,5 \cdot 10^5$ Па (рис. 4.26). Поэтому требуется система шлюзов, через которые материалы подаются в загрузочный бункер, где давление равно давлению в печи. Материалы из загрузочного бункера с помощью четырех вертикальных труб распределяются по непрерывно опускающейся поверхности засыпи. Нагретый до 930 °С газ-восстановитель вдувается в зону восстановления через кольцевой огнеупорный канал. Восстановление осуществляется в противотоке. На выходе из печи колошниковый газ имеет температуру 400–450 °С.

Таблица 4.10

Химический состав железорудных материалов, используемых в процессе HYL

Компоненты	Окатыши, %		Железные руды, %	
	A	B	A	B
$Fe_{общ}$	68,0	67,80	68,10	67,50
FeO	0,10	0,60	1,61	1,15
CaO	0,70	0,52	0,44	0,50
MgO	0,30	0,57	0,10	0,50
SiO_2	1,08	1,56	0,47	1,00
Al_2O_3	9,60	0,34	1,24	1,00
S	0,003	0,005	0,002	0,007
P	0,018	0,023	0,030	0,030
Прочие	0,09	0,12	0,030	0,09
п.п.п	–	–	0,50	0,50
Пустая порода	2,79	3,13	2,82	3,62

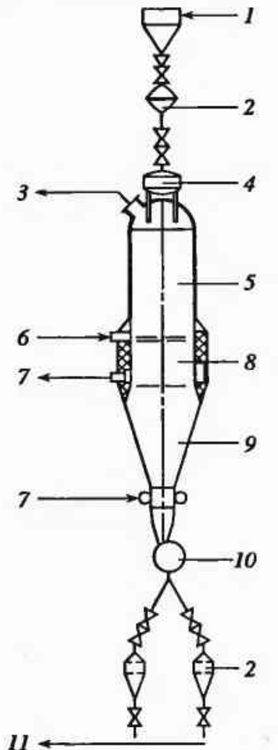


Рис. 4.26. Шахтная печь ХиЛ-III с системами загрузки и выгрузки:

1 – руда; *2* – емкость для выравнивания давления; *3* – колошниковый газ; *4* – загрузочный бункер; *5* – зона восстановления; *6* – газ-восстановитель; *7* – охлаждающий газ; *8* – зона равного давления; *9* – зона охлаждения; *10* – шлюз с ячейковым питателем; *11* – губчатое железо

Высокая температура и высокое давление в зоне восстановления, а также высокое содержание водорода в газе-восстановителе обеспечивают достижение рекордных показателей удельной производительности по губчатому железу – почти 3,5 т/(ч·м^2) по поперечному сечению шахты.

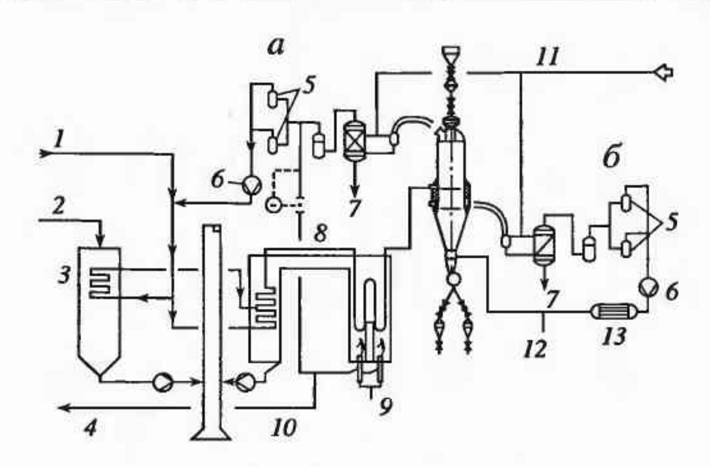


Рис. 4.27. Схема процесса ХиЛ-III, участок восстановления с установкой для отмывки от CO_2:

а — контур циркуляции газа-восстановителя; *б* — контур циркуляции охлаждающего газа; *1* — реформированный газ; *2* — дымовые газы из реформера; *3* — установка предварительного нагрева газа-восстановителя; *4* — газ к реформеру; *5* — фильтры; *6* — компрессор; *7* — выход воды; *8* — остаточный газ; *9* — воздух; *10* — нагрев газа-восстановителя; *11* — технологическая охлаждающая вода; *12* — природный газ; *13* — дополнительный охладитель

Из зоны восстановления губчатое железо вначале попадает в так называемую зону равного давления, которая не только разделяет зоны восстановления и охлаждения, но и способствует равномерному сходу твердых материалов в зоне восстановления. В нижней конической части шахтной печи губчатое железо охлаждается в противотоке вдуваемым снизу охлаждающим газом. Губчатое железо, имеющее температуру около 50 °С, непрерывно выгружается через шлюз с ячейковым питателем и подается в один из двух выпускных патрубков. Здесь имеется та же система шлюзов, что и на участке загрузки.

Схема процесса показана на рис. 4.27. Очистка выходящего из печи колошникового газа от пыли осуществляется в охладителе с брызгалами и промывочном охладителе. Вода, являющаяся продуктом реакции, удаляется, и затем газ охлаждается до температуры около 40 °С. Примерно две трети очищенного колошникового газа подается с помощью компрессора в систему рециркуляции, а одна треть в качестве остаточного газа должна быть выведена из цикла циркуляции газа-восстановителя для того, чтобы обеспечить удаление образующегося при восстановлении углекислого газа и азота, вносимого со свежим газом из реформера. Поскольку с остаточным газом удаляются не только CO_2 и CO, но также водород, в контур циркуляции необходимо до-

бавлять требуемое для восстановления количество свежего газа. Остаточный газ используется для обогрева газонагревателя и реформера. Смесь свежего газа из реформера и газа из системы рециркуляции и представляет собой газ-восстановитель, степень окисления которого η составляет 13–17%:

$$\eta = \frac{H_2O + CO_2}{CO_2 + H_2O + CO + H_2} \text{ (содержание,\% по массе).} \quad (4.14)$$

Газ-восстановитель проходит через установки предварительного подогрева и нагрева и достигает температуры 930 °С.

В конической части шахтной печи губчатое железо охлаждается и науглероживается движущимся в противотоке охлаждающим газом.

Охлаждающий газ, имеющий на выходе из зоны охлаждения температуру 500–550 °С, охлаждается, как и газ-восстановитель, путем непосредственного впрыскивания воды до 40 °С и очищается от пыли. После повторного сжатия с помощью компрессора для охлаждающего газа дополнительного охлаждения до 40 °С охлаждающий газ обогащается природным газом и вновь подается в зону охлаждения. Обогащение природным газом улучшает эффект охлаждения обеспечивает возможность регулирования содержания углерода в губчатом железе. Наряду с науглероживанием, добавки природного газа способствуют дополнительному получению водорода и окиси углерода, благодаря чему можно уменьшить добавку необходимого для восстановления свежего газа из реформера.

Для получения газа-восстановителя на установках ХиЛ-III также используется уже неоднократно проверенный на установках ХиЛ-I и химических установках обычный способ реформирования газа и пара (рис. 4.28). Очищенный и пропущенный через слой ZnO для удаления серы природный газ подается вместе с водяным паром при отношении пар/углерод около 2,4 в заполненную никелевым катализатором трубу.

Здесь при температуре 800 °С и давлении 8 бар происходит реакция расщепления

$$C_nH_{(2n+2)} + nH_2O \rightarrow nCO + (2n+1)H_2. \quad (4.15)$$

Отношение водяной пар/углерод намного превышает стехиометрическое, в результате чего надежно подавляется образование вредных отложений углерода на катализаторе, особенно при повышенной концентрации углеводородов в природном газе.

Выходящий из труб реформера неочищенный газ подвергают, с использованием физического тепла (в теплообменниках получают насыщенный пар и подогревают питательную воду котлов), охлаждению

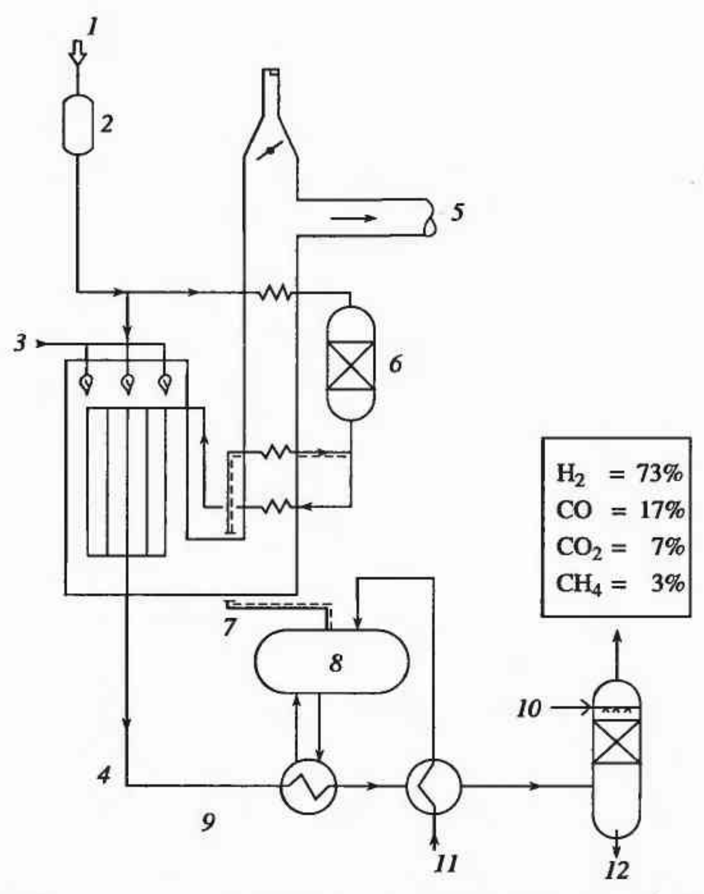


Рис. 4.28. Схема процесса получения газа-восстановителя (паровой реформер):

а – состав реформированного газа; *1* – природный газ; *2* – отстойник; *3* – воздух; *4* – неочищенный газ; *5* – дымовые газы; *6* – десульфурация природного газа; *7* – пар; *8* – паровой барабан; *9* – выработка пара; *10* – охлаждающая вода; *11* – предварительный нагрев питательной воды котлов; *12* – вода

в промывочных охладителях до температуры 40 °С, при этом вследствие конденсации удаляется содержащийся в нем водяной пар. Этот охлажденный газ подают в качестве свежего газа в контур циркуляции газа-восстановителя.

Тепло, необходимое для протекания эндотермической реакции расщепления, получают в результате сжигания природного газа в смеси с остаточным газом процесса восстановления. Тепло дымовых газов достаточно полно используется в теплообменниках (передача тепла конвекцией) и на установках для предварительного нагрева газа-восстановителя (см. рис. 4.27).

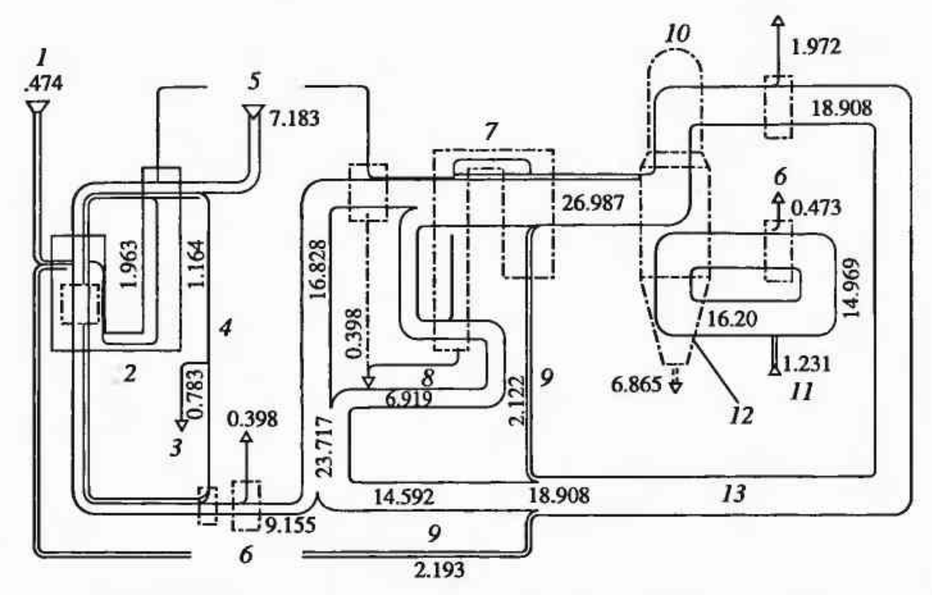


Рис. 4.29. Энергетические потоки при процессе ХиЛ-III без установки для отмывки от СО2 (степень металлизации 92%, содержание углерода 1,5% , расход энергии 10,888 ГДж/т губчатого железа):

1 – горючий газ; *2* – реформер; *3* – экспортный пар; *4* – пар; *5* – технологический газ; *6* – промывочный охладитель; *7* – нагрев газа-восстановителя; *8* – дымовые газы; *9* – остаточный газ; *10* – реактор; *11* – природный газ; *12* – контур циркуляции охлаждающего газа; *13* – контур циркуляции газа-восстановителя

В процессе вносится следующее количество энергии, ГДж/т губчатого железа:7,183 с природным газом для реакции расщепления, 1,231 с природным газом в контур циркуляции охлаждающего газа и 2,474 с горючим газом в реформер (рис. 4.29).

На основе описанных технических параметров процесса ХиЛ-III была сооружена установка прямого восстановления фирмы «Сикартса» в Лазаро Карденас, (Мексика). Установка рассчитана на производство губчатого железа в количестве 2 млн т/год. Она состоит из двух модулей с двумя шахтными печами, двумя установками для нагрева газа, одним газовым реформером и общими вспомогательными установками (данные для каждого модуля).

С целью дальнейшего повышения степени металлизации и удельной производительности в 1986 году две установки ХиЛ-III в Монтеррее были оборудованы системой отмывки от CO_2. Система встроена в контур циркуляции газа-восстановителя между компрессором и участком подмешивания к газу-восстановителю свежего газа. Содержание CO_2 в подаваемом на рециркуляцию колошниковом газе снижается с 10,5 до 1,5%.

Оборудование действующих установок в Монтеррее системой отмывки от CO_2 обеспечило следующие преимущества:

избирательное удаление CO_2 из колошникового газа привело к сокращению до минимума количества остаточного газа, содержащего окись углерода и водород. Вследствие этого количество реформированного свежего газа, добавляемого к газу-восстановителю, увеличилось на 30%; соответственно возросла и производительность реформера;

в результате более низкой степени окисления газа-восстановителя количество этого газа, подаваемого в шахту печи, при той же производительности уменьшилось. Вследствие этого при полном использовании имеющихся компонентов установки (реформера, установки для нагрева газа, шахтной печи, контура циркуляции газа-восстановителя и др.) производительность удалось повысить почти на 30%.

В настоящее время новые установки проектируются и сооружаются только с системами отмывки от CO_2, так как при сравнимой производительности уменьшаются размеры компонентов установки и несколько сокращается потребление энергии и воды. Сравнение показателей работы установок ХиЛ-III, не оборудованных (А) и оборудованных (Б) системой отмывки от CO_2, приведено ниже:

Расход газа, ГДж/т губчатого железа:	А	Б
природного	10,89	10,61
технологического	8,42	5,96
горючего	2,47	4,65
Расход газа, м^3/т губчатого железа:		
на расщепление	870–900	560–480
газа-восстановителя	2100–2300	1700–1800
Состав газа-восстановителя, % по объему:		
H_2	57,0	74,1
CO	22,0	13,0
CO_2	15,0	3,3
H_2O	1,6	1,4
CH_4	4,4	7,0
N_2	–	1,2
Расход природного газа, добавляемого в контур циркуляции охлаждающего газа, м^3/т губчатого железа	30–50	30–50
Расход электроэнергии, кВт·ч/т губчатого железа	85	72
Расход воды, м^3/т губчатого железа	2,1	1,8

При наличии установки для отмывки от CO_2 дымовые газы реформера используются уже не для предварительного нагрева газа-восстановителя, а для выработки пара. В результате этого система реформера и контур циркуляции газа-восстановителя рассоединяются. Пар, не

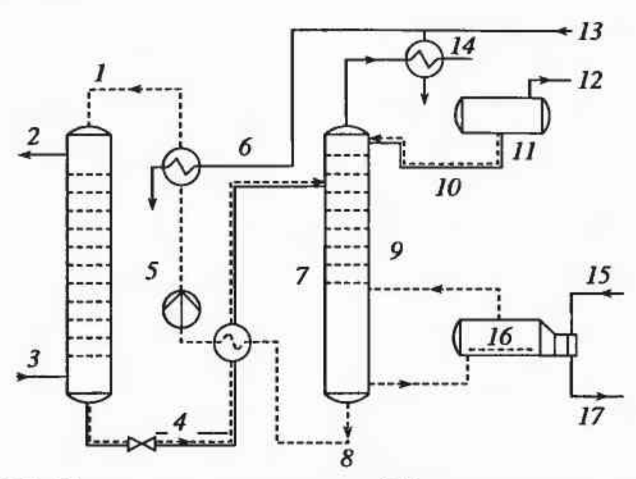


Рис. 4.30. Схема процесса отмывки от CO_2, пригодного для способа ХиЛ:

1 – абсорбер; *2* – чистый газ; *3* – неочищенный газ; *4* – раствор (загрязненный); *5* – насос; *6* – дополнительный охладитель; *7* – теплообменник для раствора; *8* – раствор (после дегазации); *9* – десорбер; *10* – возврат конденсата; *11* – отстойник; *12* – кислый газ (CO_2/H_2S); *13* – охлаждающая вода; *14* – конденсатор; *15* – пар; *16* – бойлер; *17* – конденсат

используемый для преобразования природного газа, применяется в турбинах, а отработавший пар – для нагрева на установке для отмывки от CO_2. Установка дополнительных горелок в конвективной части реформера гарантирует наличие пара для запуска или в аварийных ситуациях при остановке процесса реформирования.

Благодаря соответствующей конструкции реформера и оснащению установки ХиЛ-III паровыми турбинами и турбогенераторами установка может работать в автономном режиме от источника электроэнергии.

Что касается конструкции установки для отмывки от CO_2, то принципиальная схема ее приведена на рис. 4.30. В абсорбере, представляющем собой тарельчатую ректификационную колонну, газ, содержащий CO_2, движется навстречу промывочной жидкости, которая абсорбирует CO_2. При этом CO_2 реагирует с промывочным раствором согласно одному из приведенных выражений:

$$K_2CO_3 + H_2O + CO_2 = 2KHCO_3; \quad (4.16)$$

$$H_2O + CO_2 + R_2NCH_3 = R_2NHSH_4^+ + HCO_3^-. \quad (4.17)$$

В уравнении (4.16) речь идет о растворе поташа (примерно 20–30%-ном), применяемом, например, при процессе Бенфилда, а в уравнении (4.17) – о метилдиэтаноламиновом растворе – третичном

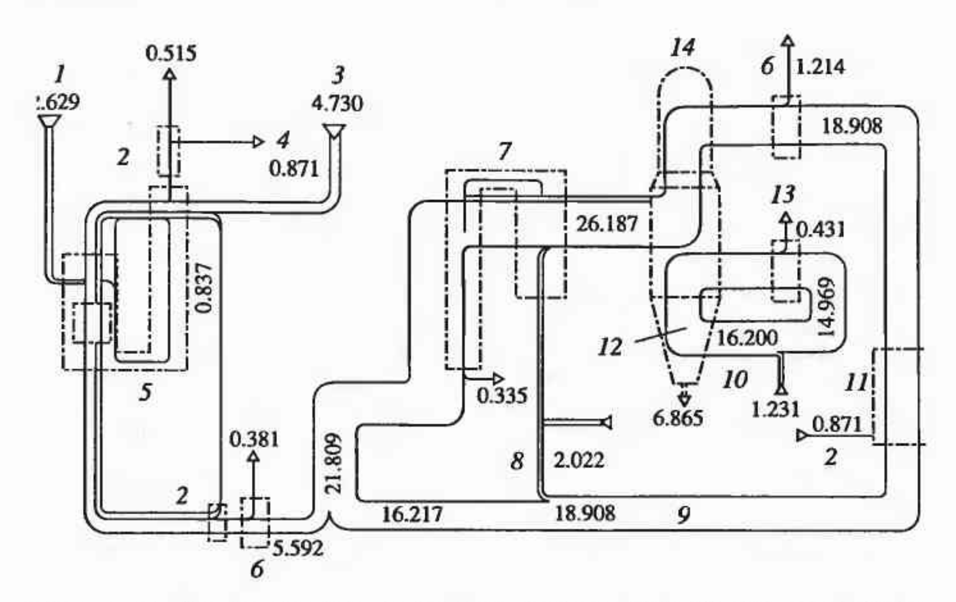


Рис. 4.31. Энергетические потоки при процессе ХиЛ-III с установкой для отмывки от CO_2 (степень металлизации 92%, содержание углерода 1,5%, расход энергии 10,612 ГДж/т губчатого железа):

1 – горючий газ; *2* – выработка пара; *3* – технологический газ; *4* – пар; *5* – реформер; *6* – промывочный охладитель; *7* – нагрев газа-восстановителя; *8* – остаточный газ; *9* – контур циркуляции газа-восстановителя; *10* – природный газ; *11* – установка для отмывки от CO_2; *12* – контур циркуляции охлаждающего газа; *13* – промывочный охладитель; *14* – реактор

амине (R_2 – радикал). В принципе абсорбция CO_2 при обоих способах ускоряется в условиях повышенного парциального давления и низкой температуры, а десорбция – в условиях низкого давления и высокой температуры. При подводе тепла в десорбер приведенные выше реакции протекают в обратном направлении.

Очищенный газ выходит через верхнюю часть абсорбера. Загрязненный промывочный раствор (обогащенный) выпускается через нижнюю часть абсорбера. Этот раствор используется для предварительного нагрева поступающего из десорбера «бедного» раствора в теплообменнике, затем нагретый раствор подается в верхнюю часть десорбера. Для нагрева бойлера десорбера используется отработавший пар паровых турбин, которыми оборудована установка прямого восстановления. Выделяющийся кислый газ, состоящий из CO_2 и следов также абсорбированного H_2S, отсасывается из верхней части десорбера, охлаждается в конденсаторе и выпускается в атмосферу либо подается потребителям.

Потребление энергии на установке для отмывки от CO_2 по способу Бенфилда составляет при начальном содержании CO_2 в газе 10,5% и конечном его содержании 1,5% примерно 0,856 ГДж/т губчатого железа.

При определении энергетического баланса (рис. 4.31) исходили из следующих теоретических расходных показателей, ГДж/т губчатого железа:

Технологический газ (реформер)	4,730
Горючий газ (реформер)	2,629
Горючий газ (установка для нагрева газа-восстановителя)	2,022
Природный газ, добавляемый в контур циркуляции охлаждающего газа	1,231
Общий расход	10,612

Благодаря использованию тепла колошникового или охлаждающего газа для выработки пара для установки отмывки от CO_2 можно достичь дополнительного снижения общего расхода энергии до 9,74 ГДж/т губчатого железа.

Возможности дальнейшего развития. Дальнейшими направлениями развития, которые могли бы способствовать улучшению гибкости и повышению экономичности процесса ХиЛ-III, являются горячее брикетирование, замена природного газа, самореформинг природного газа.

Что касается горячего брикетирования, то прессы для горячего брикетирования могут быть расположены у выпускных патрубков, через которые горячее губчатое железо выгружается из нижней части реактора (рис. 4.32). При применении горячего брикетирования контур циркуляции охлаждающего газа может оказаться вообще ненужным, кроме того, брикеты нечувствительны к вторичному окислению. Брикеты лучше поддаются хранению и транспортировке, чем небрикетированное губчатое железо. В связи с этим отпадают и проблемы с мелочью, образующейся при производстве и перегрузках губчатого железа.

Благодаря высокой температуре восстановления облегчается поддержание температуры губчатого железа на уровне 700 °С, что необходимо для успешного протекания процесса брикетирования. Следующим вопросом является вопрос замены природного газа. Природный газ, используемый для получения газа-восстановителя в реформере, можно заменить синтез-газом, образующимся при других способах производства газа (рис. 4.33).

Для обогрева реформера и установки для нагрева газа-восстановителя можно применять другие энергоносители (например, бедный газ). Это расширяет энергетическую базу процесса ХиЛ-III, а также

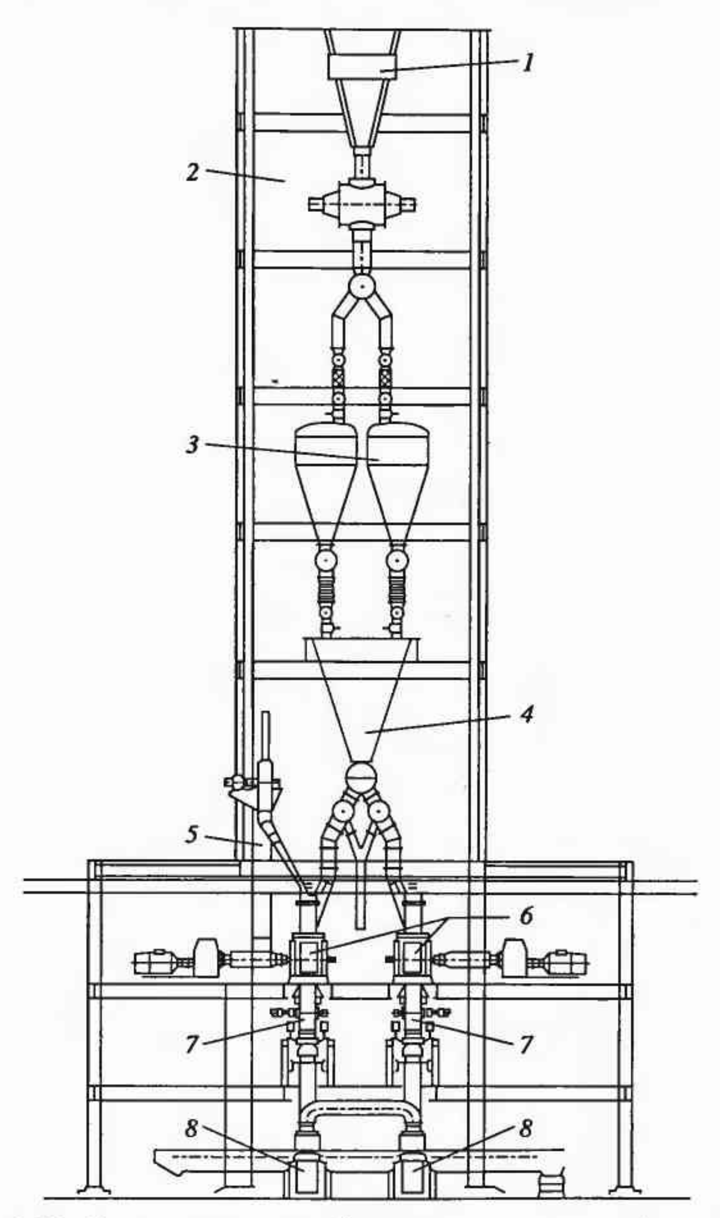


Рис. 4.32. Разгрузка горячего губчатого железа из шахтной печи ХиЛ-III с прессами для горячего брикетирования:

1 – шахтная печь; *2* – шлюз с ячейковым питателем; *3* – емкость для выравнивания давления; *4* – буферная емкость; *5* – элеватор; *6* – брикетир-пресс; *7* – дробилка; *8* – охлаждающий желоб

служит стимулом для рассмотрения возможности применения этого процесса в «неклассических» областях восстановления газом.

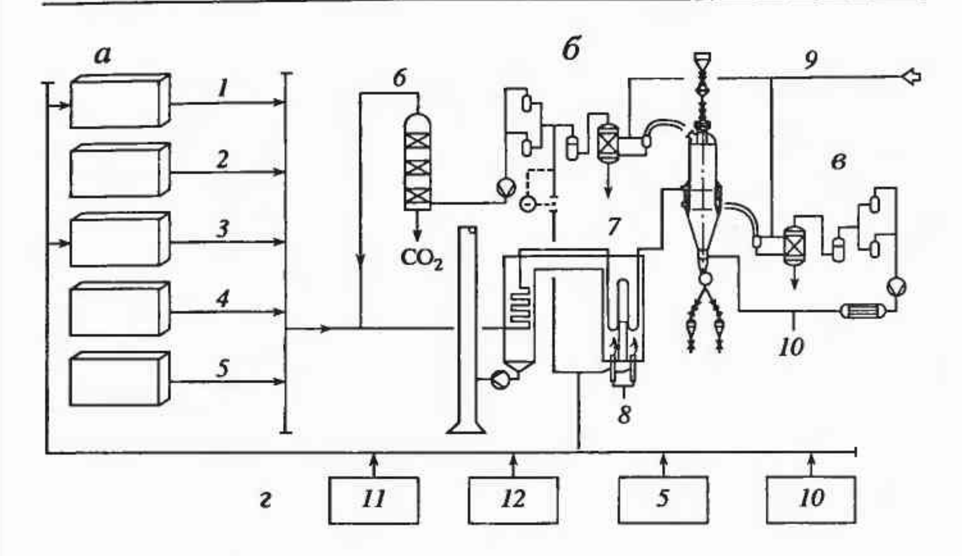


Рис. 4.33. Варианты использования различных видов энергии при процессе ХиЛ-III:

а – источники получения газа-восстановителя; *б* – контур циркуляции газа-восстановителя; *в* – контур циркуляции охлаждающего газа; *г* – источники получения горючего газа; *1* – реформер природный газ/нафта; *2* – газификация тяжелых фракций мазута; *3* – газификация угля; *4* – плазменный реформер; *5* – коксовый газ; *6* – установка для отмывки от CO_2; *7* – остаточный газ; *8* – воздух; *9* – технологическая охлаждающая вода; *10* – природный газ; *11* – газ, содержащий окись углерода; *12* – колошниковый газ

Значительное повышение экономической эффективности производства губчатого железа (ГЖ) в шахтных реакторах HYL достигается за счет новой технологии получения восстановительного газа, а именно – процесса самореформинга природного газа, разработанного фирмой «Hyl» при участии фирмы «Sidor/Danieli» (прежний процесс Arex). Первый промышленный агрегат HYL без реформера был пущен в апреле 1998 года в Монтеррее (Мексика) на заводе Hylsa 4M. Первоначальная годовая мощность реактора 675 000 т ГЖ в год может быть увеличена до 1,5 млн т/год. Кроме процесса самореформинга, на этом заводе реализована высокотемпературная пневматическая транспортная система (Hytemp Pneumatic Transport System) для подачи горячего науглероженного ГЖ непосредственно из реактора HYL в расположенную рядом электросталеплавильную печь.

Модуль HYL на заводе Hylsa 4M включает восстановительный реактор и контур восстановления (рис. 4.34). Восстановительный реактор является типовым реактором HYL с разгрузкой горячего ГЖ и включает две зоны. Верхняя восстановительная зона имеет форму цилиндра. Здесь осуществляется процесс восстановления оксидов железа и идут

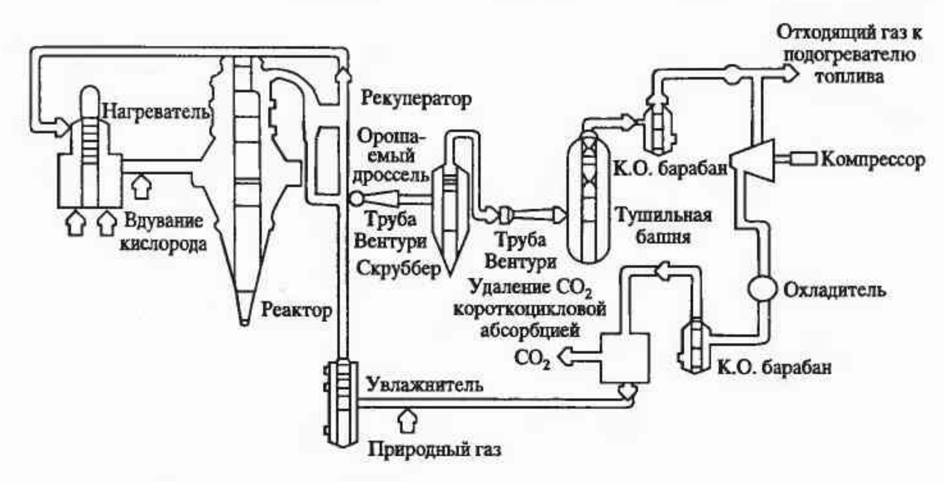


Рис. 4.34. Схема модуля Hylsa 4M

реакции реформинга природного газа. Нижняя коническая зона снабжена роторным разгрузочным клапаном, регулирующим скорость потока твердых материалов внутри реактора. Контур восстановления включает все необходимое оборудование для обработки и кондиционирования технологического газа. Стартовой позицией в контуре восстановления является подача подпитывающего потока природного газа в поток рециркулирующего газа. Смесь этих газов увлажняется паром до необходимого уровня, который регулирует содержание углерода в ГЖ. Затем увлажненная смесь газов нагревается в рекуператоре, а в газонагревателе – до температуры более 900 °С. В газопровод, подающий нагретый газ в реактор, вдувается кислород для частичного окисления природного газа и нагрева газовой смеси до температуры 1020 °С, с которой он поступает в нижнюю часть восстановительного реактора. Газовая смесь, поступающая сюда, содержит около 30% CH_4 и контролируемое содержание CO_2 и H_2O. В этой части реактора идут процессы самореформинга природного газа, окончательного восстановления железорудных материалов до ГЖ и науглероживания ГЖ. Свежевосстановленное ГЖ в этой зоне играет роль катализатора для реакций реформирования природного газа. Образующиеся в процессе восстановления FeO до Fe окислители (CO_2 и H_2O) используются в процессе реформинга природного газа, генерируя CO и H_2, которые снова используются в реакциях восстановления. Процесс науглероживания ГЖ не снижает его каталитических свойств. Регулируя содержание окислителей (CO_2 и H_2O) в газах на входе в реактор, можно легко контролировать содержание углерода в ГЖ. Колошниковый газ из реактора охлаждается в рекуператоре, а затем очищается в скруббере, где

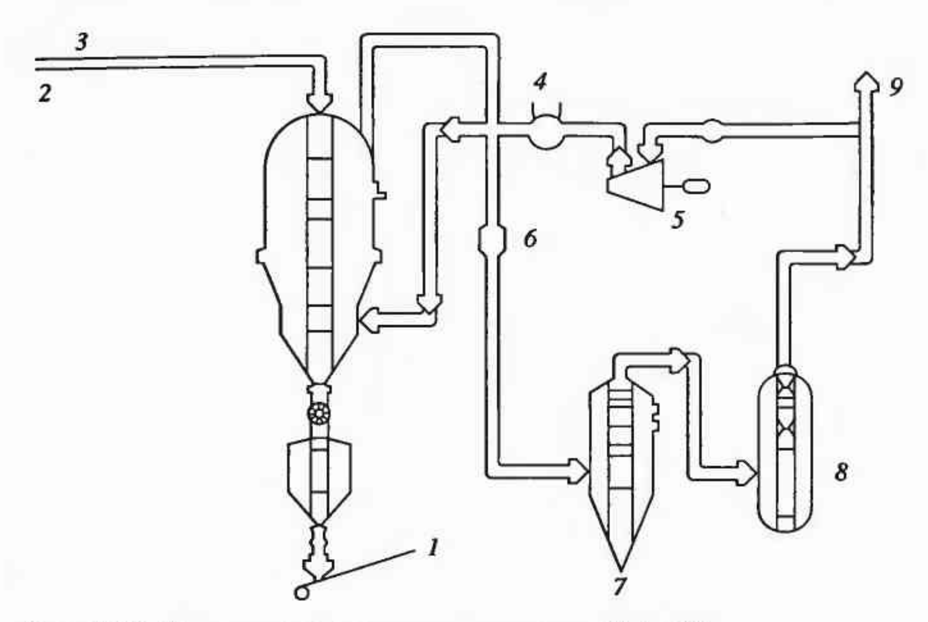


Рис. 4.35. Внешняя система охлаждения модуля Hylsa 4M:

1 – холодное ГЖ; *2* – горячее ГЖ; *3* – система пневмотранспорта; *4* – охладитель; *5* – компрессор; *6* – оросительное сужающее устройство; *7* – скруббер; *8* – тушильная башня; *9* – газ к системе пневмотранспорта

одновременно из газа удаляется часть водяных паров. Часть газа после очистки удаляется из контура восстановления для контроля давления в реакторе. Оставшийся газ очищается от CO_2 процессом короткоцикловой адсорбции и подается на смешивание с природным газом.

На выходе из восстановительного реактора через роторный разгрузочный клапан металлизованные окатыши самотеком за счет силы тяжести могут направляться по трем направлениям: в накопительный пробоотборный бункер, к устройству пневмотранспорта ГЖ до внешней системы охлаждения и к устройству пневмотранспорта ГЖ в электросталеплавильную печь. В шахтный охладительный агрегат системы охлаждения металлизованные окатыши подаются по трубопроводу (пневмотранспортом). Охлаждение окатышей производится газом в противотоке (рис. 4.35).

Для электросталеплавильной печи горячие металлизованные окатыши по трубопроводу транспортирующим газом подаются в загрузочный бункер, расположенный над электропечью. Транспортирующий газ очищается в скруббере и направляется в газонагреватель для нагрева до температуры 600 °С, после чего он снова используется для транспортировки горячих металлизованных окатышей к дуговой сталеплавильной печи (ДСП).

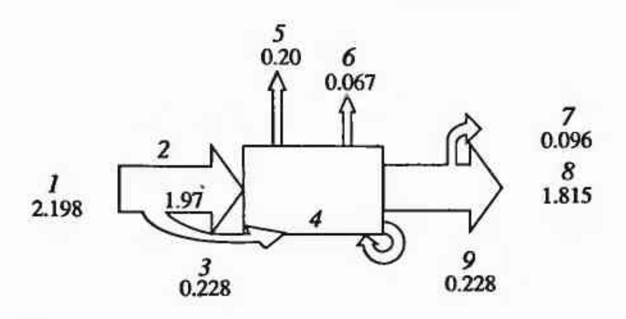


Рис. 4.36. Схема энергобаланса на заводе Hylsa 4M (Гкал/т ГЖ):

1 – общий расход природного газа; *2* – расход природного газа на процессы; *3* – расход природного газа как топлива в газонагревателе; *4* – процесс получения ГЖ в реакторе; *5* – испарение; *6* – дымовые газы; *7* – теплосодержание ГЖ; *8* – энергия, затраченная на получение ГЖ; *9* – отходящие газы, используемые в качестве топлива в газонагревателе

В течение первого года работы производительность завода Hylsa 4M составила более 400000 т. В 1999 году производительность составила 702600 т/год при средней степени металлизации ГЖ 94% и среднем содержании углерода в нем 4,03%. Процесс самореформинга позволяет легко контролировать содержание углерода в ГЖ в пределах от 2,2 до 5,5%. По опыту работы заводов фирмы «Hylsa» 1 кг углерода в ГЖ экономит 2,5 кВт·ч электроэнергии в электроплавке. Это означает, что увеличение содержания углерода в ГЖ на 2% (абс.) приводит к экономии 50 кВт·ч электроэнергии. Величина экономии зависит от того, в каком виде присутствует углерод в ГЖ. Максимальная экономия достигается в случае, когда углерод находится в ГЖ в виде карбида (Fe_3C), так как часть сажистого углерода в ГЖ в процессе плавления может окисляться. С ростом содержания углерода в ГЖ с 2 до 6,0% доля углерода в виде карбида в ГЖ уменьшается с 96–98% до 78–85%. Повышение содержания углерода в ГЖ увеличивает его стоимость еще и в связи с тем, что углерод ГЖ является абсолютно чистым и не содержит ни летучих веществ, ни золы, содержание которых снижает цену углеродсодержащих материалов, используемых в электроплавке.

Эффективность использования энергии на заводе Hylsa 4M иллюстрируется диаграммой на рис. 4.36. При общем расходе энергии 2,2 Гкал/т ГЖ полезно расходуется 1,91 Гкал/т, т. е. эффективность использования энергии в процессе составляет 87%, что намного превышает эффективность использования энергии в большинстве процессов производства ГЖ, используемых в мире, где она составляет только около 70%. Высокая эффективность использования энергии в процессе HYL на этом заводе достигается за счет минимизации расхода газа на сжигание (0,7 Гкал/т ГЖ при 1,2–1,5 Гкал/т в других процессах), за

Таблица 4.11

Себестоимость (дол. США) ГЖ процесса HYL из различных шихт:
***A* – 100% окатышей, *B* – 70% окатышей + 30% руды, *C* – 100% руды**

Статьи расхода	*A*			*B*			*C*		
	Расход	Цена	Стоимость	Расход	Цена	Стоимость	Расход	Цена	Стоимость
Окатыши, т	1,42	42,0	59,64	1,02	42,0	42,84	–	–	–
Руда, т	–	–	–	0,43	37,0	15,91	1,5	18,0	27,0
Природный газ, Гкал	2,4	8,75	21,0	2,4	8,75	21,0	2,5	8,75	21,88
Электричество, кВт·ч	70,0	0,03	2,10	70,0	0,03	2,10	80,0	0,03	2,4
Вода, м^3	1,5	0,20	0,30	1,5	0,20	0,30	1,6	0,2	0,32
Прочие расходы	–	–	7,00	–	–	7,00	–	–	8,0
Себестоимость,$/т			90,04			89,15			63,10

счет высокой химической энергии (высокое содержание углерода и высокая степень металлизации ГЖ), а также за счет высокого теплосодержания ГЖ.

Применение технологии самориформинга в процессе HYL приводит к увеличению расхода кислорода на 50 м^3/т ГЖ, но сокращает расход природного газа на 5–10%. Кроме того, капитальные затраты на строительство модуля сокращаются на 5–10%.

Себестоимость получаемого ГЖ зависит, в основном, от стоимости приобретаемых окатышей или кусковой железной руды, что видно из данных табл. 4.11, в которой приведены результаты расчета себестоимости ГЖ при различных вариантах используемой железорудной шихты.

В варианте С используется дешевая железная руда, при восстановлении которой образуется много мелочи, что требует обязательного брикетирования получаемого продукта, следовательно, увеличивает эксплуатационные затраты. При производстве окатышей и ГЖ из них на одном и том же предприятии себестоимость ГЖ снижается до 71,58 дол. США/т.

Качественные характеристики ГЖ, %, процесса HYL варьируют в следующих пределах:

Степень металлизации	92,0–95,0
Содержание углерода	1,1–5,0
Содержание $Fe_{общ}$	84,0–95,0
Содержание $Fe_{мет}$	80,0–90,0
Пустая порода	1,90–9,0
P	0,013–0,14
S	0,001–0,07

Процесс позволяет получать при необходимости содержание углерода в ГЖ до 5%. В этом случае до 90% его находится в продукте в виде карбида.

Для предотвращения спекания кусков руды в процессе их металлизации используют опрыскивание загружаемой руды цементно-водяной суспензией с расходом цемента (или альтернативного материала) 4–6 кг/т руды.

Один из самых мощных заводов HYL – IMEXSA HYL имеет 4 шахтных реактора и два реформера. При номинальной мощности 2 млн. т ГЖ в год завод производит 2,2–2,3 млн т/год.

4.2.3. Процесс Purofer

Процесс Purofer разработан в Германии и отрабатывался на опытной установке производительностью 500 т/сут в Оберхаузене, пущенной в строй в январе 1970 года. В январе 1978 года был введен в строй первый промышленный модуль для получения ГЖ по способу Purofer в Иране производительностью 1000 т/сут, работающий на привозных шведских окатышах. Технологическая схема процесса Purofer, реализованная в Иране (г. Аваз), включает (рис. 4.37) шахтный восстановительный реактор прямоугольного сечения (в горизонтальной плоскости) и два горизонтально расположенных реформера регенеративного типа для получения восстановительного газа из природного

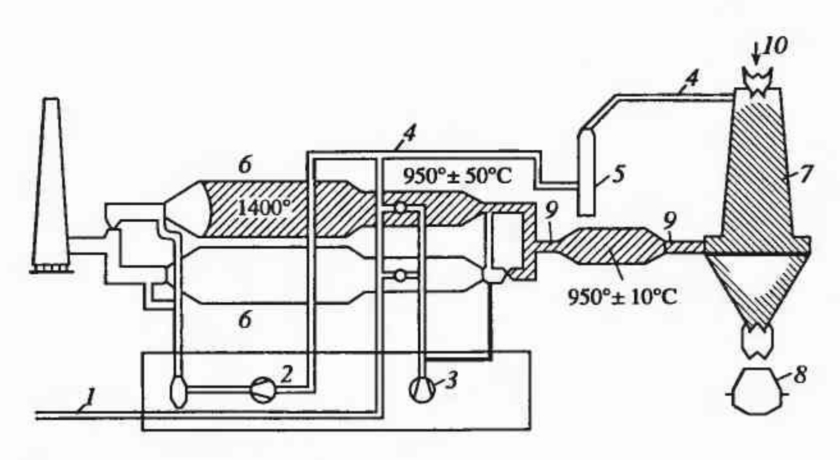


Рис. 4.37. Схема процесса Purofer, примененяющего природный или коксовый газ:

1 – природный или коксовый газ; *2* – компрессор для оборотного газа; *3* – воздух горения; *4* – колошниковый газ; *5* – скруббер; *6* – реформеры; *7* – шахтный реактор; *8* – емкость для горячего ГЖ; *9* – восстановительный газ; *10* – кусковая руда (окатыши)

или из коксового газа (применялся на установке в Оберхаузене). Реформеры регенеративного типа находятся с двух сторон восстановительного реактора и работают поочередно в режиме нагрева и реформирования. В качестве окислительного реагента при реформировании природного газа в процессе Purofer используется отходящий (колошниковый) из восстановительного реактора газ. В каждом реформере имеется две камеры с расположенными между ними нагревательными горелками. В первой камере идет процесс реформирования природного газа при температуре 1250–1400 °С (паровая и углекислотная конверсия природного газа). Во второй (теплообменной) камере реформера полученный восстановительный газ охлаждается до рабочей температуры (950 °С), с которой он поступает в восстановительный реактор. Избыточное тепло восстановительного газа в теплообменной камере передается воздуху горения, который нагревается до 1000 °С. Восстановительный газ поступает в реактор через две камеры, расположенные по длинным сторонам реактора у его основания. В эти же камеры из реактора выталкивается ГЖ с помощью двух скользящих по лещади реактора шагающих балок. Восстановительный реактор работает под давлением и его загрузка шихтовыми материалами и выгрузка ГЖ из реактора осуществляются через шлюзовые устройства, аналогичные двухконусному загрузочному устройству.

Особенностями процесса Purofer являются отсутствие в шахтном реакторе зоны охлаждения и выдача из реактора горячего продукта. На промышленной установке в Авазе горячее ГЖ подвергается брикети-

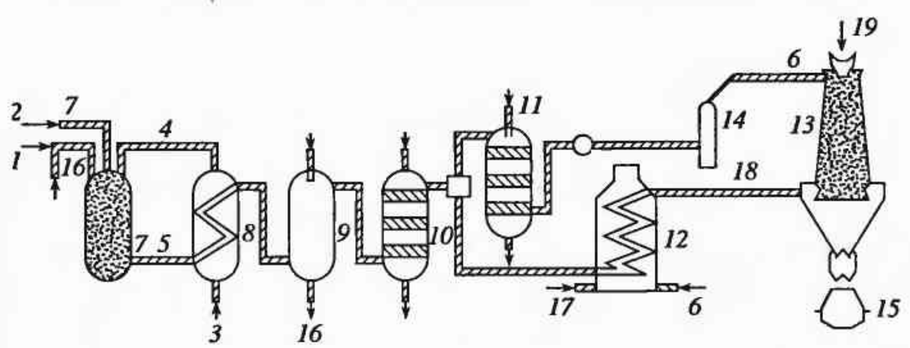


Рис. 4.38. Схема процесса Purofer, применяющего синтез-газ, полученный из мазута:

1 – тяжелый сернистый мазут; *2* – кислород; *3* – вода; *4* – пар; *5* – сырой (грязный) газ; *6* – колошниковый газ; *7* – газификаторы мазута; *8* – котел-утилизатор; *9* – мокрое удаление сажи; *10* – мокрая очистка газа от CO_2 и H_2S; *11* – очистка газа от CO_2; *12* – газовый подогреватель; *13* – шахтный реактор; *14* – скруббер с кольцевой щелью; *15* – емкость для горячего ГЖ; *16* – сажа; *17* – воздух горения; *18* – восстановительный газ; *19* – руда (окатыши)

рованию с получением брикетов высокой плотности (более 5,4 г/см^3). При степени металлизации 91,7% и содержании углерода в брикетах 1,5% расход природного газа составлял 12,8 ГДж/т ГЖ.

На аналогичной по производительности установке Purofer в Санта-Крусе (Бразилия) в качестве исходного топлива для получения восстановительного газа использовали сернистый (4,5% S) мазут (рис. 4.38). В 1977 году при работе на 100%-ной кусковой руде суточная производительность установки превышала 1000 т при степени металлизации ГЖ 94,1% и содержании в нем углерода 1,5%. Расходы на 1 т. ГЖ при этом составляли:12,7 ГДж топлива, 246 м^3 кислорода и 270 кВт·ч электроэнергии. ГЖ выгружали из реактора при температуре 700 °С и в специальных контейнерах перевозили в электросталеплавильный цех или на установку горячего брикетирования.

4.2.4. Процесс Ghaem

В Иране, где работает несколько модулей Midrex и HYL, а также модуль Purofer, фирмой «National Iranian Steel Co» (Nisco) был разработан, опробован на пилотной установке мощностью 40000 т/год и в апреле 1996 года реализован в промышленном масштабе (завод производительностью 600000 т ГЖ/год) собственный процесс получения ГЖ в шахтной печи с использованием природного газа в качестве исходного топлива, получивший название Ghaem-процесс. Процесс отличается отсутствием реформера для получения восстановительного газа. Конверсия природного газа осуществляется непосредственно в шахтной печи – восстановительном реакторе, где катализатором реакций конверсии является свежевосстановленное ГЖ. Для получения горячего и стехиометрически сбалансированного по составу восстановительного газа в шахтную печь подается кислород для частичного сжигания природного газа с целью получения необходимого тепла для процесса конверсии и нагрева восстанавливаемых окатышей. Схема газовых потоков промышленного модуля Ghaem, построенного и работающего на заводе фирмы «Esfahan Steel Co» (Esso) представлена на рис. 4.39. Загрузка окатышей в печь начинается с приемного бункера, где отсеивается мелочь, а окатыши непрерывно загружаются в подогреватель и из него – в верхнюю часть шахтной печи. В нижней части печи-реактора имеются ломатели для разрушения образующихся спеков. После охлаждения металлизованные окатыши (средняя степень металлизации 92%) транспортируются в сталеплавильный цех. По оценке фирмы «Esso» капитальные затраты на строительство установки Ghaem и себестоимость получаемого ГЖ на треть меньше по сравнению с процессами получения ГЖ с использованием реформеров.

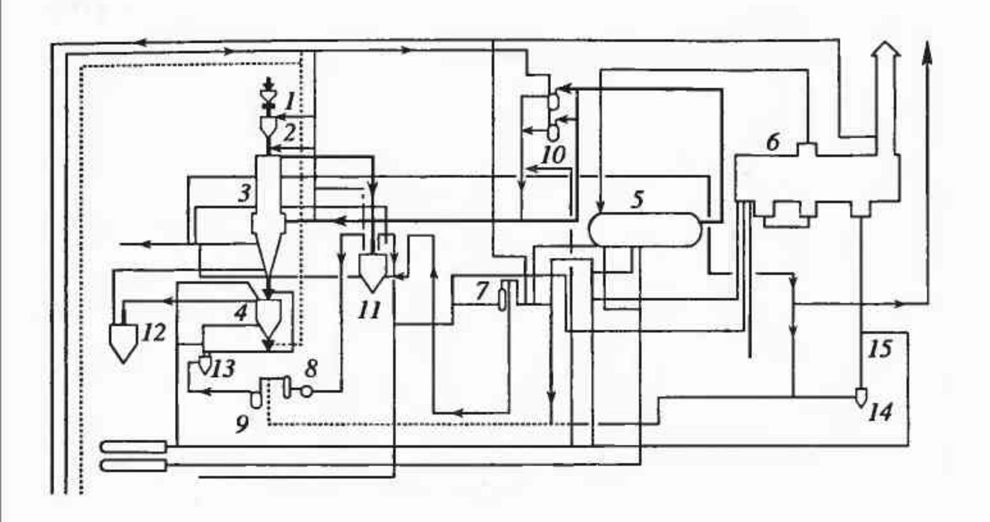


Рис. 4.39. Технологическая схема процесса Ghaem в модуле производительностью 600 000 т/год:

1 – приемный бункер; *2* – подогреватель; *3* – шахтная печь; *4* – бункер охлаждения; *5* – реактор; *6* – рекуператор; *7*, *8* – компрессоры; *9*, *10* – охладители газа; *11*, *12* – скрубберы; *13*, *14* – каплеуловители; *15* – газовый смеситель

Фирма «Danieli and CoSpA» подписала контракт с фирмой «Ghaem Reza Industrial Group» о предоставлении ей исключительного права на производство и продажу в мире модулей для получения ГЖ по способу Ghaem.

4.2.5. Процесс BL

Проведенные в последние годы разработки процессов газификации угля, в том числе процесс Texaco газификации угольной суспензии, открывают возможность объединения установки газификации угля и шахтной установки прямого восстановления. Впервые такую комбинацию предложили на фирме «Shanghai Baosteel Corp.» и приняли решение о совместном с «Baosleel» и «Lunan Chemicals» строительстве в 1996 году полупромышленной установки для проверки этой схемы. Новый процесс получил наименование «процесс прямого восстановления BL».

В комплекс экспериментальной установки входят следующие основные элементы: установка газификации угольной суспензии Texaco (процесс TQP), установка очистки газа NHD (удаление из синтез-газа

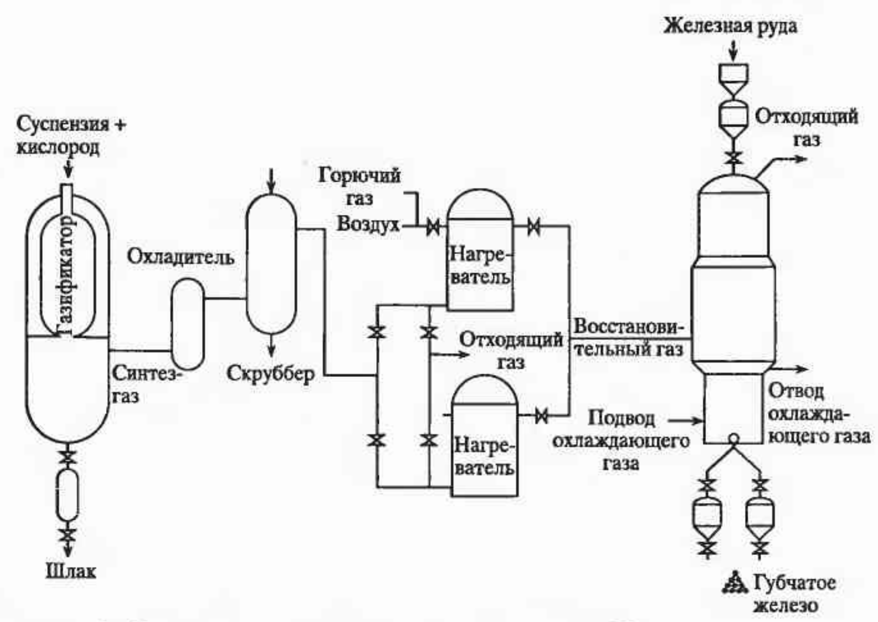


Рис. 4.40. Схема процесса прямого восстановления BL

сероводорода и углекислого газа); нагреватели с шаровой насадкой для нагрева восстановительного газа до определенной температуры; шахтная установка прямого восстановления (рис. 4.40).

Процесс протекает следующим образом. Угольная суспензия в смеси с кислородом вдувается в газификатор, в котором образуется синтетический газ (синтез-газ), содержащий в качестве основных компонентов монооксид углерода, водород и диоксид углерода, а также водяной пар. Синтез-газ охлаждается и очищается в скруббере в зоне охлаждения установки газификации, а затем отводится из верхней камеры газификатора для последующей очистки. После очистки в скруббере из синтез-газа удаляют влагу и направляют его в установку очистки, где удаляются кислые компоненты, такие как H_2S и CO_2, и происходит восстановление серы. В процессе BL используется технология физической очистки газа по способу NHD. В результате очистки получают восстановительный газ с содержанием (H_2+CO) $\geqslant$ 95%. Перед подачей в восстановительную установку этот газ нагревается до требуемой температуры в используемых в процессе BL двух нагревателях регенеративного типа с шариковой насадкой, которые действуют поочередно в режиме нагрева насадки, а затем дутья. Восстановительная шахтная установка действует в режиме подвижного слоя с противотоком, где железосодержащие материалы загружаются в верхнюю часть через герметизированный бункер под повышенным давлением, а

восстановительный газ движется в противоположном направлении, образуя восходящий поток. Восстановление железорудного сырья происходит в реакционной зоне шахты. Отходящий газ процесса восстановления отводится через верх шахты и после очистки в скруббере направляется в газовод и на утилизацию. Губчатое железо поступает в зону охлаждения шахтной установки, выгружается шнековым устройством и после охлаждения поступает в бункер с атмосферным давлением.

Ключевым моментом комбинации описанных выше процессов является очистка синтез-газа от кислых компонентов. Для удобства работы на установке с экспериментальными параметрами в газовой системе предусмотрен дополнительно трубопровод подачи чистого водорода, что дает возможность настраивать при необходимости химический состав восстановительного газа, задавая определенное соотношение Н и СО.

Экспериментальная установка (рис. 4.41) имеет производительность 5 т/сут восстановленного железа и оборудована системами регулирования давления и массового расхода газов, что позволяет управлять расходом и распределением газов. В шахте предусмотрены пять позиций отбора проб газа, которые обозначены на схеме как газоотборник 0, 1, 2 и т. д. Предусмотрены также средства измерения температуры отбираемого газа и температуры металлизованного продукта восстановления. Все эти средства контроля и измерения дают возможность следить за всеми параметрами процесса в шахте. Шахта является главным реакционным аппаратом в процессе BL и состоит из трех зон: зона восстановления, герметизированная зона и зона охлаждения. В восстановительной зоне шахта имеет цилиндрическую форму объемом 0,58 $м^3$. Система загрузки шахты включает загрузочный бункер, бункер наддува и два газоуплотнительных клапана.

В верхней части шахты установлен гравитационный детектор высоты столба шихты, который контролирует степень загрузки шахты. Специально сконструированы два шнековых питателя (податчика шихты), которые установлены в нижней части герметизированной зоны и предназначены, в частности, для дробления крупных сростков, которые могут образовываться при восстановлении шихты.

В нижней части зоны охлаждения расположено шнековое разгрузочное устройство, которое выгружает продукт в два бункера разгерметизации. Отходящий газ на выходе из шахты имеет температуру около 450 °С. После очистки в скруббере отходящий газ направляется в газовую магистраль предприятия «Lunan Chemicals» и используется в производстве удобрений. Используемый в процессе BL охлаждающий газ поступает от установки для производства карбамида (отходящий газ),



Рис. 4.41. Конфигурация шахты в установке прямого восстановления

после охлаждения содержимого установки прямого восстановления (в зоне охлаждения) газ отводится из верхней части зоны охлаждения и направляется в газопровод на утилизацию.

Шахтная установка имеет следующие отличительные особенности:

относительно высокое рабочее давление в шахте BL, равное 0,15–0,4 МПа, позволяет приспособить установку к восстановительным газам различного состава и обеспечить высокую производительность;

разделение контуров циркуляции газа, исходя из поперечного сечения и соответствующих диаметров шахты, являющихся важнейшими проектными параметрами установки, гарантирует высокую производительность, а также разделение потоков в контурах циркуляции восстановительного и охлаждающего газов исключая возможность их смешивания;

Таблица 4.12

Химический процесс железорудного сырья процесса BL,%

Железо-рудное сырье	$Fe_{общ}$	FeO	SiO_2	CaO	Al_2O_3	MgO	TiO_2	P	S	K_2O	Na_2O	C
$C_{окат}$	65,96	0,43	2,37	2,53	0,67	0,08	0,05	0,06	0,004	0,01	0,01	–
$L_{окат}$	65,91	0,43	2,18	0,26	0,55	1,77	0,24	0,06	0,002	0,036	0,043	–
$N_{куск.\ руда}$	65,47		3,14	0,08	1,36	0,08	0,04	0,046	0,006	–	–	–
$DR_{окат}$	67,97		1,13	0,69	0,44	0,04	0,08	0,022	0,001	–	–	–
$M_{куск\ руда}$	68,40		0,79	1,25	0,64	0,067	0,094		0,035	–	–	–
Безобжиговые окатыши:												
LS-A	65,45	0,66	3,14	0,05	0,82	0,05	0,05	0,015	0,021	0,01	0,43	–
LS-B	64,73	0,52	3,09	0,24	0,82	0,05	0,05	0,018	0,023	0,02	0,46	–
LS-C	65,25	0,24	2,90	0,22	0,77	0,05	0,05	0,015	0,021	0,017	0,39	–
LS-D	63,55	1,44	2,39	0,05	0,66	0,05	0,05	0,013	0,050	0,013	0,56	3,5

Таблица 4.13

Химический состав губчатого железа процесса BL,%

Железо-рудное сырье	C	S	Al_2O_3	MgO	CaO	SiO_2	$F_{еоб}$	$Fe_{мет}$	$\eta_{мет}$
$C_{окат\ 1}$	3,2	0,012	4 0,58	0,64	2,58	2,98	87,23	82,10	94,12
$C_{окат2}$	1,8	0,010	0,62	0,33	2,97	2,90	88,44	81,78	92,47
$L_{окат\ 1}$	2,1	0,005	0,33	2,06	0,52	2,76	89,66	86,94	96,97
Lokat 2	3,0	0,005	0,35	1,99	0,49	2,64	89,55	86,21	96,27
$N_{куск\ руда}$	2,2	0,013	0,57	0,04	0,08	0,84	94,41	89,88	95,20
$DR_{окат}$	2,4	0,011	0,59	0,25	1,70	1,96	89,66	82,14	91,61
$M_{куск,\ руда}$	2,1	0,005	0,58	0,09	0,21	1,02	94,80	89,16	94,05
Безобжиговые окатыши:									
LS-A	1,1	0,007	1,07	0,05	0,13	3,44	90,07	87,46	97,10
LS-B	1,6	0,007	1,14	0,03	0,45	4,61	90,29	87,44	96,84
LS-C	1,4	0,009	1,15	0,04	0,52	4,08	88,88	84,21	94,75
LS-D	2,9	0,005	0,92	0,04	0,13	3,88	89,43	85,93	96,09

шнековое разгрузочное устройство и питатели шихты для ритмичной работы шахтной установки способны обеспечить непрерывное опускание шихты и приводятся в действие от генератора регулируемой частоты, что позволяет легко регулировать скорость разгрузки. Питатели для шихты (податчики) также необходимы при возникновении непредвиденной ситуации во время эксперимента.

Основным сырьем при экспериментах служили окатыши CVRD, окатыши LKAB и кусковая руда Numan. Чтобы решить проблему прямой загрузки мелкозернистой руды в шахтную установку, использовали также некоторое количество окомкованного сырья и кусковой руды.

В ходе экспериментов изучали безобжиговые окатыши из пылевых руд. Для получения губчатого железа приготовили безобжиговые окатыши четырех типов: LS-A, LS-B, LS-C, LS-D. Химический состав железорудного сырья и ГЖ в экспериментах процессом BL показан в табл. 4.12 и 4.13.

На основе данных, полученных в экспериментах, и местных цен в 1998 году определили производственные затраты, включая капитальные, которые составили приблизительно 100 дол. США/т губчатого железа. Это означает, что процесс BL экономичен в производстве губчатого железа в регионах с большими запасами каменного угля и высокими ценами на природный газ.

4.2.6. Процесс KINGLOR METOR

В отличие от получивших наибольшее распространение и занявших доминирующую позицию в производстве ГЖ процессов Midrex и HYL, в которых в качестве исходного топлива используется природный газ, в процессе KINGLOR METOR в качестве топлива применяется уголь, хотя процесс реализуется в шахтном реакторе. Процесс является некоторым развитием тигельных процессов производства ГЖ, в отличие от которых слой смеси железорудных материалов и угля в процессе KINGLOR METOR является движущимся. Процесс разработан в 1970-х годах и установка производительностью 40000 т/г ГЖ работает на заводе в Мьянмере. Принципиальным отличием процесса, ограничивающим диаметр шахтного реактора и, следовательно, производительность процесса, является внешний подвод тепла в реактор (рис. 4.42). В процессе применяется богатая кусковая руда и фракционированный кусковой уголь. Применение магнитной сепарации на заключительной стадии технологического процесса позволяет получать чистое ГЖ, свободное от золы и, частично, от пустой породы руды.

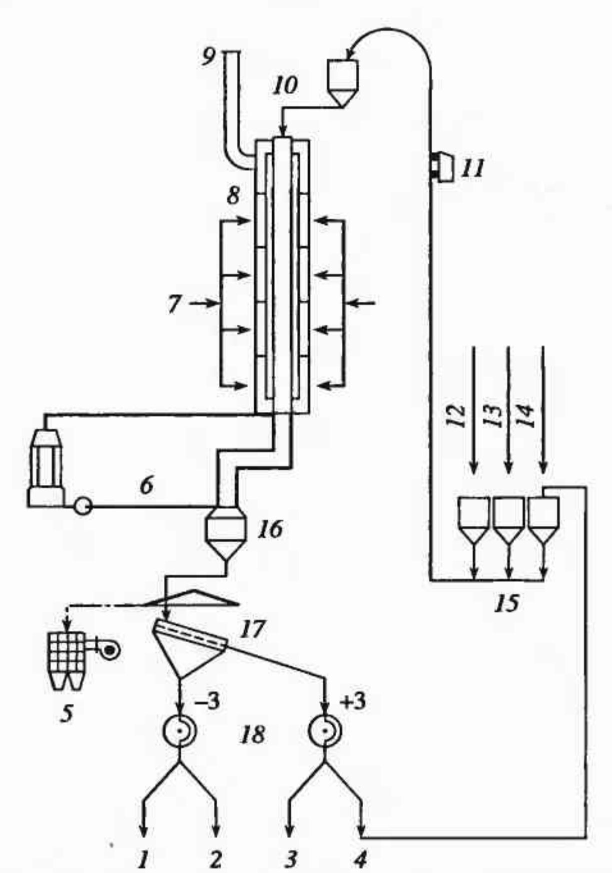


Рис. 4.42. Технологическая схема процесса и установки KINGLOR METOR:
1 – мелочь ГЖ; *2* – немагнитная часть; *3* – ГЖ; *4* – рециркулирующий уголь; *5* – отсос пыли; *6* – система охлаждения; *7* – зоны нагрева; *8* – печь; *9* – дымовая труба; *10* – смесь шихтовых материалов; *11* – загрузка шихты; *12* – руда; *13* – восстановитель; *14* – рециркулируемый уголь; *15* – подготовка смеси шихтовых материалов; *16* – разгрузка; *17* – грохочение; *18* – магнитная сепарация

4.2.7. Расчеты процесса восстановления в шахтных печах

4.2.7.1. Расчет процесса металлизации окатышей в шахтной печи с применением кислородной конверсии природного газа

Технологическая схема процесса металлизации приведена на рис. 4.43.

Исходные данные. Состав конвертированного газа (см. 3.21),%: 2,1 CO_2; 31,2 CO; 53,2 H_2; 0,4 CH_4; 1,5 N_2; 11,6 H_2O. Химический состав

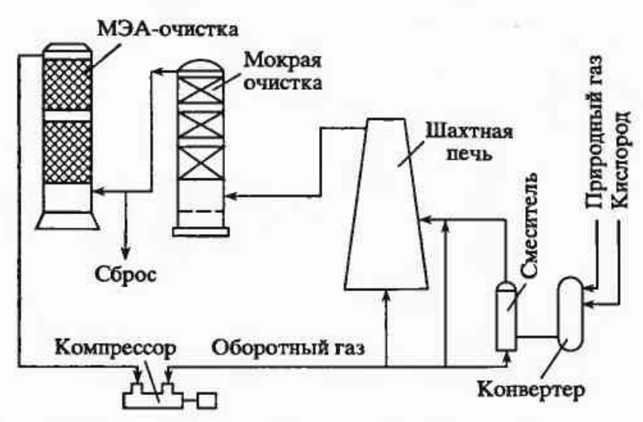


Рис. 4.43. Технологическая схема процесса металлизации с применением кислородной конверсии природного газа

обожженных окатышей из лебединского концентрата, %: 67,2 $Fe_{общ}$; 94,9 Fe_2O_3; 1,0 FeO; 4,1 пустая порода, в том числе 3,3 SiO_2.

Степень металлизации окатышей $\eta_{Fe} = 95\%$. Содержание углерода в металлизованных окатышах 1,2%. Производительность шахтной печи 50,5 т/ч. Температура металлизованных окатышей после охлаждения 60 °С. Температура смешанного газа (смесь горячего конвертированного и холодного оборотного) 1000 °С.

Характеристика оборотного газа после мокрой и МЭА-очистки (по данным ГИАП): температура – 40 °С; состав, %: 1,5 CO_2; 1,6 H_2O; 1,0 CH_4; 4,5 N_2; 32,0,1 CO; 59,4 H_2.

Температура охлаждающего газа на выходе из зоны охлаждения 750 °С. Потери газа при МЭА-очистке и компрессии (по данным ГИАП) – 7 нм^3/т или 0,4–0,5%.

Потери газов при загрузке окисленных окатышей в шахтную печь и выгрузке из нее металлизованных окатышей (на основе опытных данных): колошникового газа – 5 м^3/т; оборотного охлаждающего газа – 3 м^3 /т; температурный перепад между газом и окатышами принят: в печи на уровне фурм – 10–20 °С; на выходе из печи – не менее 20 °С.

Степень использования восстановительной способности газа за один проход 32%. Температура металлизованных окатышей на входе в зону охлаждения 835 °С. Вынос пыли принят равным 1% (может колебаться в пределах 1–3%). Влажность окисленных окатышей 2% (колебания 1–3%). Температура загружаемых окисленных окатышей в шахтную печь 20 °С.

Добавка природного газа в газопроводе конвертированного газа (или смешанного) производится из расчета получения в газе сажистого углерода ~ 5 г/нм^3. В окатыши переходит ~ 45% этого углерода,

остальной углерод поступает от разложения CH_4 природного газа, вводимого в фурмы. Общий расход природного газа для науглероживания составляет до 28 нм^3/т.

Тепловые потери (по данным Гипромеза), тыс. ккал/ч (кДж/ч): зона восстановления – 90 (376,2); зона охлаждения – 40 (167,2); всего по шахтной печи – 130 (543,40); кольцевой газопровод фурменного газа – 165 (689,7); газопровод грязного колошникового газа – 1770 (7398,6); газопровод от конвертера ВТКМ до кольцевого газопровода – 50 (209); с охлаждающей водой на фурмах – 1000 (4180); с охлаждающей водой на комколомателях – 195 (815,1).

1. Количество железа металлического:

$Fe_{мет} = (FeO_{Fe_2O_3} + FeO_{исх})\eta_{Fe} \cdot 56/72$, где $FeO_{Fe_2O_3}$ – количество FeO, образующегося при восстановлении Fe_2O_3 до FeO (Fe_2O_3 – 2FeO+ + $1/2O_2$), кг.

$FeO_{Fe_2O_3} = Fe_2O_{3исх}(144/160) = 949(144/160) = 854,1$ кг.

$FeO_{исх}$ – содержание FeO в исходных окатышах, $FeO_{исх} = 10$ кг.

$Fe_{мет} = (854,1 + 10)\cdot(56/72) \cdot 0,95 = 638,474$ кг.

2. Количество оксида железа в металлизованных окатышах:

$FeO_{м.о} = (FeO_{Fe_2O_3} + FeO_{исх})(1 - \eta_{Fe}) = (854,1 + 10)(1 - 0,95) = 43,2$ кг.

3. Количество железа общего в металлизованных окатышах:

$Fe_{общ} = (Fe_{мет} + FeO_{м.о})(56/72) = 638,474 + 43,2(56/72) = 672,07$ кг.

4. Количество пустой породы (ПП): 41 кг, в том числе 33 кг SiO_2.

5. Состав металлизованных окатышей (в числителе – кг, в знаменателе – %): 672,07/91,90 $Fe_{общ}$; 638,5/87,3 $Fe_{мет}$; 43,20/5,9 FeO; 41,0/5,6 пустая порода; 33,00/4,5 в том числе SiO_2; 8,6/1,2 С. Итого: 731,3/100,0.

Расход окисленных окатышей на 1 т металлизованных:

$$Q_{ok} = (1000/0,7313) = 1367 \text{ кг.}$$

С учетом потерь металлизованных окатышей (по опытным данным 0,5–1,0%, в расчете принято 0,7%) получено 1376 кг окисленных окатышей. Из 1376 кг окисленных окатышей получают металлизованных окатышей $Q_{м.о} = 1376 \cdot 0,7313 = 1006,3$ кг.

Определение количества кислорода, отнимаемого от окисленных окатышей в процессе металлизации.

Образуется FeO из Fe_2O_3 ($Fe_2O_3 = 2FeO + 1/2O_2$):

$FeO_{Fe_2O_3} = QFe_2O_3\ (144/160) = 1376 \cdot 0,949 \cdot 0,9 = 1175,2$ кг/т.

Отнимается кислорода при восстановлении Fe_2O_3 до FeO:

$$1376 \cdot 0,949(16/160) = 130,6 \text{ кг/т.}$$

Восстанавливается FeO:

$(FeO_{Fe_2O_3} + Q_{ок} \cdot FeO_{исх}) - (Q_{м.о} \cdot FeO_{м.о}) =$
$= [1175,2 + (1376 \cdot 0,01)] - 1006,3 \cdot 0,059 = 1129,6$ кг/т.

Отнимается кислорода при восстановлении FeO: 1129,6 – – $1006{,}3Fe_{мет}$ = 1129,6 – 1006,3·0,873 = 251,1 кг/т.

Всего отнимается кислорода:

$$O_2 = 130{,}6 + 251{,}1 = 381{,}7 \text{ кг/т или}$$

$$381{,}7 \cdot 22{,}4/32 = 267{,}2 \text{ нм}^3/\text{т}.$$

Определение расхода оборотного охлаждающего газа

Тепловой баланс зоны охлаждения.

Приход тепла:

а) с металлизованными окатышами:

$$Q_{м.о.}Ct = 1006{,}3 \cdot 0{,}167 \cdot 835 = 140365 \text{ ккал (586726 кДж/т)},$$

где 0,167 – теплоемкость металлизованных окатышей в интервале 0–900 °С, ккал/(кг · °С) (0,698 кДж/(кг · °С)); 835 – температура металлизованных окатышей на входе в зону охлаждения, °С;

б) с оборотным охлаждающим газом:

$$V_{об}^{охл}C_pt = V_{об}^{охл}\,0{,}3135 \cdot 40 = 12{,}54V_{об}^{охл} \text{ (52,42 кДж)}.$$

Итого: 140365 + $12{,}54V_{об}^{охл}$ ккал (586726 + $52{,}42V_{об}^{охл}$ кДж).

Расход тепла:

а) с металлизованными окатышами:

$$1006{,}6 \cdot 60 \cdot 0{,}12 = 7248 \text{ ккал (30297 кДж)},$$

где 0,12 – теплоемкость металлизованных окатышей, ккал/(кг · °С); 60 – температура охлажденных металлизованных окатышей, °С;

б) тепловые потери с охлаждающей водой:

195000: 50,5 = 3861 ккал (16139 кДж); через стенки печи: 40000:50,5 = 792 ккал (3310,6 кДж). Итого: 4653 ккал (19449,6 кДж).

Итого по пунктам а) и б) 11901 ккал (49746,6 кДж), где 50,5 – производительность печи, т/ч.

Оборотный охлаждающий газ уносит тепла (C_p^{750} = 0,3260 ккал/(нм^3 · °С)).

$$V_{об}^{охл} = 0{,}3260.750 = 246{,}13V_{об}^{охл} \text{ккал (1028,8 кДж)}.$$

Расход оборотного охлаждающего газа составить (табл. 4.14):

$$140365 + 12{,}54V_{об}^{охл} = 11901 + 246{,}131V_{об}^{охл};$$

$$(586726 + 52{,}42V_{об}^{охл}) = (49746{,}6 + 1028{,}8V_{об}^{охл});$$

$$V_{об}^{охл} = 128464/233{,}59 = 550 \text{ нм}^3.$$

Таблица 4.14

Состав восстановительного газа (числитель – %, знаменатель – нм³)

Компонент	Фурменный газ	Оборотный охлаждающий газ	Разложение	Восстановительный газ
CO_2	1,9/25,9	1,5/8,2	–/–	1,7/34,1
CO	30,5/427,6	32,0/176,0	–/–	30,7/603,6
H_2	55,4/775,6	59,4/326,7	+33,0/–	57,8/1135,3
CH_4	1,7/23,4	1,0/5,5	16,6/–	0,6/12,4
N_2	2,4/33,9	4,5/24,8	–/–	3,0/58,7
H_2O	8,1/113,2	1,6/8,8	–/–	6,2/122,0
Σ	100/1399,7	100/550	16,5/–	100/1966,2

Определение общего расхода восстановительного газа

На отнятие 267,2 нм³ кислорода окатышей и перевод его в газ расходуется CO и H_2 по реакциям $O_2 + 2CO = 2CO_2$ и $O_2 + 2H_2 = 2H_2O$; $267{,}2 \cdot 2 = 534{,}4$ нм³/т.

При содержании восстановителей в газе ~ 85% и степени использования газа за один проход через печь 32% общий расход газа:

$$V_{общ} = 534{,}4/(0{,}32 \cdot 0{,}85) = 1965 \text{ нм}^3/\text{т}.$$

Расход фурменного газа (с учетом расхода оборотного газа) на охлаждение 550 нм³/т составит: 1965–550 = 1415 нм3/т.

Расход смешанного газа (с учетом подачи перед фурмами 28 нм³/т природного газа, который разлагается частично в газопроводе и частично в печи, а также до 10 нм³/т холодного оборотного газа для регулирования температуры) составит:

$$1415 - (28 \cdot 2 + 10) = 1349 \text{ нм}^3/\text{т}.$$

Определение расхода конвертированного и оборотного газов (по балансу их смешения)

Приняли расход конвертированного газа – X; расход оборотного газа – $(1349 - X)$, тогда $X \cdot 1400 \cdot 0{,}3509 + (1349 - X) 40 \cdot 0{,}3135 = 1349 \cdot 1000 \cdot 0{,}3373$, $X = 915$ нм³/т.

Расход оборотного газа: 1349 – 915 = 434 нм³/т (табл. 4.15).

Проверка температуры смешанного газа:

$$V_{кр} t_{кр} C_p^{кр} + V_{об.г} t_{об} C_p^{об} =$$

$$= 915 \cdot 1400 \cdot 0{,}3509 + 434 \cdot 40 \cdot 0{,}3135 = 1349 t_{см} \cdot 0{,}3373,\ t_{см} = 1003\ °C.$$

С учетом тепловых потерь по тракту от конвертера ВТКМ до кольцевого газопровода температура смешанного газа составит 1000 °С.

Таблица 4.15

Состав смешанного газа (числитель – %, знаменатель – нм³)

Компонент	Конвертированный газ	Оборотный газ	Смешанный газ
CO_2	2,1/19,2	1,5/6,5	1,9/25,7
CO	31,2/285,5	32,0/138,9	31,5/424,4
H_2	53,2/486,8	59,4/257,8	55,2/744,6
CH_4	0,4/3,7	1,0/4,3	0,6/8,0
N_2	1,5/13,7	4,5/19,5	2,5/33,2
H_2O	11,6/106,1	1,6/6,9	
Σ	100/915	100/434	100/1349

Определение состава и температуры восстановительного газа

Принимаем, что добавка природного газа составляет 28 нм³/т, 45% которого вводится в газопровод смешанного (или конвертированного) газа и разлагается с образованием сажистого углерода (~ 5 г/нм³). Остальное количество вдувается в фурменный газ и разлагается в печи в зоне восстановления.

Таким образом, в смешанный газ вдувается 28·0,45 = 12,6 нм³/т природного газа. При разложении этого количества природного газа образуется по реакции $CH_4 - C + 2H_2$: углерода (12/22,4)·12,6·0,997 = = 6,73 кг/т; водорода 12,6·2·0,997 = 25,1 нм³/т, где 0,997 – доля углеводородов (условно принято в виде CH_4) в природном газе.

С природным газом вводится в печь: [(28–12,6)0,997] = 15,3 CH_4, нм³/т (на фурмы); 28·0,009 = 0,25 N_2, нм³/т; 28·0,003 = 0,1 CO_2, нм³/т.

В фурменный газ для регулирования его температуры вдувается 10 нм³/т оборотного газа (табл. 4.16).

Таблица 4.16

Состав фурменного газа (числитель – %, знаменатель – нм³)

Компонент	Смешанный газ	Оборотный газ	Природный газ	Фурменный газ
CO_2	1,9/25,7	1,5/0,1	0,1/–	1,9/25,9
CO	31,5/424,4	32,0/3,2	–/–	30,5/427,6
H_2	55,1/744,6	59,4/5,9	25,1/–	55,4/775,6
CH_4	0,6/8,0	1,0/0,1	15,3/–	1,7/23,4
N_2	2,4/33,2	4,5/0,5	0,2/–	2,4/33,9
H_2O	8,5/113,0	1,6/0,2	–/–	8,1/113,2
Σ	100/1349,0	100/10,0	40,7/–	100/1399,7

Температура фурменного газа

C_p^{1000} = 0,34 ккал/(нм^3·°C) [1,421 кДж/(нм^3·°C)]; C_p^{900} = 0,3368 ккал/(нм^3·°C) [1,408 кДж/(нм^3·°C)]; C_p^{800} = 0,3340 ккал/(нм^3·°C) [1,396 кДж/(нм^3·°C)].

Приход тепла:

со смешанным газом: 1349·1000·0,3373 = 455018 ккал (1901975 кДж);

с природным газом: 28·30·0,369 = 310 ккал (1296 кДж);

с оборотным газом: 10·40·0,3135 = 125 ккал (523 кДж).

Итого: 455453 ккал (1903794 кДж).

Расход тепла:

на разложение CH_4: (12,6·0,997/22,4)17890 = 10033 ккал (41938 кДж);

тепловые потери: 165000/50,5 = 3267 ккал (13656 кДж);

на нагрев сажистого углерода: 6,73$t_{ф.г}$·0,361 = 2,43$t_{ф.г}$ ккал (10,2$t_{ф.г}$ кДж);

с фурменным газом: 1399,7 $t_{ф.г}$·0,3376 = 472,5 $t_{ф.г}$ ккал (1975 $t_{ф.г}$ кДж).

Итого: 13300 + 475 $t_{ф.г}$ ккал (55594 +1985,2 $t_{ф.г}$ кДж); 455453 = 13300 + + 475 $t_{ф.г}$ (1903794 = 55594 + 1985,2 $t_{ф.г}$); $t_{ф.г}$ = 442153/475 = 930 °C.

С учетом потерь тепла с охлаждающей водой на фурмах (1000000 ккал/ч) падение температуры фурменного газа составит:

$$\Delta t = 1000000/(PV_{ф.г}C_p^{ф.г}) = 1000000/(50{,}5 \cdot 1399{,}7 \cdot 0{,}3362) = 45\ °C,$$

где P – производительность печи, т/ч.

Таким образом, температура газа на выходе из фурмы составит: 930 – 45 = 885 °C:

$$C_p^{800} = 0{,}3285 \text{ ккал/(нм}^3\cdot°C) \text{ [1,373 кДж/(нм}^3\cdot°C)];$$

$$C_p^{900} = 0{,}3312 \text{ ккал/(нм}^3\cdot°C) \text{ [1,3844 кДж/(нм}^3\cdot°C)];$$

$$C_p^{850} = 0{,}3298 \text{ ккал/(нм}^3\cdot°C) \text{ [1,3786 кДж/(нм}^3\cdot°C)].$$

Температура восстановительного газа:

$$Q_{общ}^{охл} = V_{ф.г}t_{ф.г}C_p^{ф.г} = (V_{ф.г} + V_{об})t_{в.г}C_p^{в.г} =$$

$$= 550 \cdot 0{,}3260 \cdot 750 + 1399{,}7 \cdot 885 \cdot 0{,}3362 = 1949{,}7t_{в.г} \cdot 0{,}3298;$$

$$t^0_{в.г} = 856\ °C.$$

Содержание углерода в металлизованных окатышах

Принимаем, что содержащийся в фурменном газе сажистый углерод переходит в окатыши на 45% (изменяется в пределах 0,2–0,7%), а остальное уходит с колошниковым газом, т. е. 6,73 · 0,45 = 3,03 кг/т. Остальное количество углерода переходит из CH_4 восстановительного газа, разлагающегося в печи (непосредственно на окатышах), т.е.

Таблица 4.17

Состав колошникового газа

Компонент	Восстановительный газ, м³	Образовалось при восстановлении, м³	Влага окатышей, м³	Колошниковый газ	
				м³	%
CO_2	34,1	+184,4	–	219,5	11,0
CO	603,6	–185,4	–	418,3	20,9
H_2	1135,3	–349,0	–	786,3	39,3
CH_4	12,4	–	–	12,4	0,6
N_2	58,7	–	–	58,7	2,9
H^2O	122,0	+349,0	+34,6	506,0	25,3
Σ	1966,2	–	34,6	2000,8	100

16,5 · 12/22,4 = 8,84 кг/т. Тогда общее количество углерода в окатышах составит: 3,03 + 8,84 = 11,87 кг/т или 11,87 · 100/1006,3 = 1,18 ~ 1,2%.

Определение состава колошникового газа (табл. 4.17). Доля CO в смеси CO + H_2: 30,7·100/(30,7 + 57,8) = 34,7%, где 30,7 – содержание CO в восстановительном газе,%.

Доля H_2 в смеси (CO + H_2): 57,8·100/(57,8 + 30,7) = 65,3%, где 57,8 – содержание H_2 в восстановительном газе, %.

Расходуется CO на восстановление и образуется CO_2: 534,4·0,347 = = 185,4 нм³/т, где 534,4 – расход (CO + H_2) на восстановление, нм³/т.

На восстановление расходуется H_2 и образуется H_2O: 534,4 · 0,653 = = 349,0 нм³/т.

Из окатышей выделяется влаги (2%): 1390·0,02·(22,4/18) = = 34,6 нм³/т, где 1390 – расход окисленных окатышей с учетом выноса в виде пыли 14 кг (1376 + 14) = 1390 кг.

Вынос пыли: окатыши – 14 кг/т; сажистый углерод – 3,67 кг; итого: 17,67 кг.

Запыленность колошникового газа: 17670/2000,8 = 8,83 г/нм³.

Проверка степени использования восстановительной способности газа (за 1 проход):

$$\eta_{(CO+H_2)} = \frac{534,4}{603,6 + 1135,3} = 0,31 \text{ (принималось 0,32).}$$

Степень приближения к равновесию по реакции FeO → Fe. При восстановлении FeO отнимается кислорода 251,1 кг/т, на что требуется израсходовать (CO+H_2):

$$V_{(CO+H_2)} = \frac{251,1 \cdot 22,42}{32} = 351,5 \text{ нм}^3/\text{т};$$

Таблица 4.18

Состав газа после газоочистки

Компонент	Колошниковый газ, нм^3	Потери*, нм^3	Влага, нм^3	После газоочистки	
				нм^3	%
CO_2	219,5	–0,6	–	218,9	14,3
CO	418,3	–1,0	–	417,3	27,3
H_2	786,3	–1,9	–	784,4	51,3
CH_4	12,4	–	–	12,4	0,8
N_2	58,7	–0,2	–	58,5	3,8
H_2O	506,0	–1,3	–467	37,7	2,5
Σ	2000,8	–5,0	–467	1528,5	100

* Определяются, исходя из величины потерь (5 нм^3) и состава колошникового газа: $CO_2 = 5{\cdot}0{,}11 \sim 0{,}60$ нм^3 и т. д.

$$\eta_{CO+H_2} = \frac{V_{CO_2}^{в.г} + V_{H_2O}^{в.г} + V_{CO+H_2}}{V_{CO_2}^{в.г} + V_{H_2O}^{в.г} + V_{CO}^{в.г} + V_{H_2}^{в.г}} = \frac{34{,}1 + 122 + 351{,}5}{34{,}1 + 122 + 603{,}6 + 1135{,}3} = \frac{507{,}6}{1895} = 0{,}27$$

При 800 °С содержание CO_2 и H_2O в равновесных газовых смесях составляет соответственно 34,7 и 34,0%. При 850 °С для газа, содержащего 30,7% CO и 57,8% H_2, эта цифра составит 35,3%, тогда степень приближения к равновесию: 0,27/0,353 = 0,765.

Определение состава газа после мокрой газоочистки (табл. 4.18). Потери колошникового газа в загрузочном устройстве составляют 5 нм^3/т (в том числе 1,3 нм^3/т H_2O), т. е. на газоочистку поступает 2000,8 – 5 = 1995,8 нм^3/т, в том числе 1995,8·0,253 = 504,9 нм^3 H_2O.

При газоочистке удаляется влаги до остаточного содержания H_2O в газе 2,5%: $(504{,}9 - X)/1995{,}8 = 0{,}025$; $X = 467$ нм^3/т.

Составим балансовые уравнения:

$$1528{,}5 - (X + Y) = 550 + 434 + 10 + 3 + 7 + 12{,}5;$$

$$218{,}9 - (X + 0{,}143Y) = (550 + 434 + 10 + 3 + 7)CO_{2\,об.г},$$

где 1528,5 – количество газа после газоочистки, нм^3; 550 – количество оборотного газа на охлаждение, нм^3; 434 – количество оборотного газа на смешение, нм^3; 10 – количество оборотного газа, подаваемого на фурмы, нм^3; 3 и 7 – потери газа при сбросе и очистке, нм^3; 218,9 – количество CO_2 в газе после газоочистки, нм^3; содержание CO_2 в оборотном газе после МЭА-очистки, % (1,5%); 12,5 – количество H_2O оборотного газа, удаляемого при компрессии (33%), нм^3; $Y = 371$ нм^3/т (сброс) (табл. 4.19).

Таблица 4.19

Состав оборотного газа после сброса, МЭА-очистки и компрессии

Компонент	После газоочистки, нм³	Сброс*, нм³	МЭА-очистка, нм³	Влага оборотного газа, нм³	Оборотный газ	
					нм³	%
CO_2	218,9	–53,0*	–151	–	14,9	1,50
CO	417,3	–101,3	–	–	316,0	31,8
H_2	784,4	–190,3	–	–	594,1	59,8
CH_4	12,4	–3,0	–	–	9,1	0,9
N_2	58,5	–14,5	–	–	44,0	4,42
H_2O	37,7	–9,3	–	–12,5	15,9	1,64
Σ	1528,5	–371	–151	–12,5	994	100

* Количество компонентов сбрасываемого газа определяется исходя из величины сброса и состава газа после газоочистки: $CO_2 = 371 \cdot 0,143 = 53$ нм³ и т. д.

Тепловой баланс зоны восстановления (на 1 т металлизованных окатышей) (табл. 4.20).

Приход тепла:

а) с окисленными окатышами: $1390 \cdot 20 \cdot 0,17 = 4726$ ккал (19755 кДж), где 0,17 – теплоемкость окисленных окатышей, ккал/(кг · °С);

б) с газом из зоны охлаждения: $550 \cdot 40 \cdot 0,3135 = 6897$ ккал, или 6,90 тыс. ккал (28,84 кДж).

в) с фурменным газом: $1399,7 \cdot 930 \cdot 0,3376 = 439461$ ккал (1836947 кДж);

г) с сажистым углеродом: $6,73 \cdot 930 \cdot 0,361 = 2259$ ккал (9443 кДж), где 0,361 – теплоемкость сажистого углерода, ккал/(кг · °С).

Итого: 580921 ккал (2428251 кДж).

Расход тепла: а) с металлизованными окатышами: $1006,3 \cdot 835 \cdot 0,167 = 140365$ ккал (586726 кДж);

б) на восстановление и науглероживание:

$3Fe_2O_3 + 9CO = 6Fe + 9CO_2 + 18476$ ккал (77230 кДж);

$Q_1 = (18476 \cdot 185,4)/(22,4 \cdot 9) = +16991$ ккал (71022 кДж);

$Fe_2O_3 + 3H_2 = 2Fe + 3H_2O - 23590$ ккал (98606 кДж);

$Q_2 = (23590 \cdot 349,0)/(22,4 \cdot 3) = -122513$ ккал (512104 кДж);

$CH_4 > C + 2H_2 - 17890$ ккал (74780 кДж);

$Q_3 = (17890 \cdot 16,5)/22,4 = -13178$ ккал (55084 кДж);

$3Fe + C = Fe_3C + 5800$ ккал (24244 кДж);

$Q_4 = (11.87 \cdot 5800)/12 = +5737$ ккал (23981 кДж).

Итого: –112963 ккал (472185 кДж);

в) тепловые потери:

с охлаждающей водой на фурмах: $1008000/50,5 = 19960$ ккал (83433 кДж);

Таблица 4.20

Тепловой баланс печи

Приход тепла	тыс. ккал/т (кДж/т)	%	Расход тепла	тыс. ккал/т (кДж/т)	%
С окисленными окатышами	4,73 (19,77)	1,05	С металлизованными окатышами	7,25 (30,3)	1,60
С оборотным газом из зоны охлаждения	6,90 (28,84)	1,52	На эндотермические реакции	112,96 (472,14)	24,9
С фурменным газом и сажистым углеродом	441,72 (1846,39)	97,43	С колошниковым газом	288,25 (1204,9)	63,6
			С пылевыносом	1,50 (6,27)	0,33
			На испарение влаги окатышей	16,29 (68,1)	3,6
			Тепловые потери:		
			с охлаждающей водой	23,82 (95,57)	5,21
			через стенки	2,57 (10,74)	0,60
			Невязка	0,71 (2,97)	0,16
Итого	453,35 (1895)	100	Итого	453,35 (1895)	100

через стенки: 90000/50,5 = 1782 ккал (7449 кДж).

Итого: 21742 ккал (90882 кДж);

г) на испарение влаги: $1390 \cdot 0{,}02 \cdot 586 = 16291$ ккал (68096 кДж);

д) с колошниковым газом: $2000{,}8t \cdot 0{,}3472 = 694{,}6\, t_{к.г}$ ккал ($2903t$, кДж); 0,3472 – теплоемкость колошникового газа, ккал/(нм$^3 \cdot$ °С);

е) с пылевыносом:

$$14t_{к.г} \cdot 0{,}195 = 2{,}73\, t_{к.г}\ (11{,}4\, t_{к.г},\ кДж)$$

$$\underline{3{,}67\, t_{к.г} \cdot 0{,}24 = 0{,}88\, t_{к.г}\ (3{,}7\, t_{к.г},\ кДж)}$$

$$3{,}61\, t_{к.г}\ (15{,}1\, t_{к.г},\ кДж),$$

где 0,195 и 0,24 – теплоемкость пыли и сажистого углерода соответственно, ккал/(кг · °С).

Итого расход: $291361 + 698{,}21\, t_{к.г}$;

$580921 = 291361 + 698{,}21\, t_{к.г}$;

$(2428251 = 1217889 + 2918{,}1\, t_{к.г})\ t_{к.г} = 415$ °С.

4.2.7.2. *Материальный и тепловой балансы процесса металлизации железорудных материалов в шахтной печи*

Исходные данные. В качестве сырья выбраны окатыши следующего состава. Химический состав окисленных железорудных окатышей (% по массе): 68,00 Fe; 96,59 $Fe_2 0_3$; 0,50 FeO; 2,49 SiO_2; 0,08 Al_2O_3; 0,20 CaO; 0,06 MgO; 0,04 MnO; 0,02 $P_2 0_5$; 0,02 SO_3; Σ = 100,0.

Определяем состав металлизованных окатышей. Задаемся величиной степени металлизации $\eta_{мет}$ (колеблется чаще всего в пределах 85–95%). Принято $\eta_{мет}$ = 90%. Тогда при переработке 100 кг окисленных окатышей образуется металлического железа 68·0,9 = 61,2 кг (принято допущение об отсутствии трехвалентного железа): (68–61,2)·(72/56) = 8,74 кг.

Остается: 2,49 кг SiO_2; 0,08 кг $Al_2 0_3$; 0,20 кг CaO; 0,06 кг MgO; 0,04 кг MnO; 0,02 кг P_2O_5: 0,02 кг SO_3. Масса металлизованных окатышей 72,85 кг.

Состав металлизованных окатышей, %*: 93,33 Fe; 84,00 $Fe_{мет}$; 12,00FeO; 3,42 SiO; 0,11 $A1_2O_3$; 0,27 CaO; 0,08 MgO; 0,06 MnO; 0,03 P_2O_5; 0,03 SO3; Σ =100.

Расход окисленных окатышей на единицу металлизованного сырья γ = 100 : 72,85 = 1,37 кг/кг.

Задаемся составом восстановительного газа (определяется расчетом конверсии природного газа или, исходя из производственных данных, в данном расчете принят состав газа углекислотной конверсии).

Состав восстановительного газа, % по объему: 1,90 CH_4; 33,60 CO; 2,50 CO_2; 54,10 H_2; 5,30 H_2O; 2,60 N_2; Σ = 100.

Степень использования восстановительной способности газа $\eta_г$. Принимаем $\eta_{CO} = \eta_{H_2} = \eta_г$ (колеблется чаще всего в интервале 0,3–0,4). В расчете принято $\eta_г$ = 0,35.

Температура колошникового газа $t_{к.г}$ изменяется в пределах 200–400 °С. Задаемся $t_{к.г}$ = 300 °С. Температура восстановительного газа $t_{в.г}$ зависит от условий процесса и изменяется от 700 до 1000 °С. В расчете принято $t_{в.г}$ = 760 °С. Теплоемкость компонентов восстановительного и колошникового газов приведена в табл. 4.21 и 4.22.

Определение расхода восстановительного газа

Расчет ведется на 100 кг металлизованных окатышей.

---

* Определяется делением массы соответствующего компонента на 72,85 кг. Например, содержание $Fe_{мет}$ = 61,2 : 0,7285 = 84,00. Углерод в окатышах считается отдельно.

Таблица 4.21

Объемная теплоемкость газов C_p, кДж/(м³·К)

T, K	O_2	N_2	H_2	CO	CO_2	H_2O	CH_4	C_2H_6	C_3H_8
273	1,305	1,294	1,276	1,298	1,599	1,493	1,549	–	–
373	1,317	1,295	1,290	1,301	1,699	1,504	1,641	2,494	3,506
473	1,334	1,299	1,296	1,306	1,786	1,522	1,758	2,770	3,962
573	1,355	1,306	1,298	1,316	1,861	1,541	1,885	3,041	4,364
673	1,376	1,315	1,301	1,328	1,928	1,564	2,014	3,305	4,757
773	1,397	1,327	1,304	1,342	1,987	1,589	2,139	3,548	5,088
873	1,416	1,339	1,307	1,356	2,040	1,613	2,259	–	–
973	1,433	1,353	1,311	1,371	2,087	1,640	2,375	–	–
1073	1,449	1,366	1,316	1,385	2,130	1,667	2,492	–	–
1173	1,463	1,379	1,322	1,398	2,168	1,694	2,601	–	–
1273	1,476	1,391	1,328	1,412	2,202	1,722	2,697	–	–
1373	1,488	1,402	1,335	1,424	2,233	1,749	2,784	–	–
1473	1,499	1,413	1,42	1,435	2,262	1,776	2,861	–	–
1573	1,509	1,424	1,350	1,445	2,288	1,802	–	–	–

Примечание: Принято допущение об отсутствии перехода серы в газ при металлизации.

Количество газифицируемого кислорода шихты

При проведении процесса металлизации в шахтной печи в газовую фазу переходит кислород оксидов железа. Ввиду крайне незначительного количества примесей восстановлением других элементов пренебрегаем.

$$M_{O_ш} = [(48/160)\,Fe_2O_3^{ок.ок} + (16/72)\,FeO^{ок.ок}]\gamma - (16/72)\,FeO^{м.о},$$

где $Fe_2O_3^{ок.ок}$, $FeO^{ок.ок}$ – содержание соответствующих оксидов в окисленных окатышах, %; $FeO^{м.о.}$ – содержание FeO в металлизованных окатышах, %;

$$M_{O_ш} = [(48{\cdot}96{,}59/160) + (16{\cdot}0{,}5/72)]1{,}37 - (16{\cdot}12{,}00/72) = 37{,}185 \text{ кг};$$

$$V_{O_ш} = 37{,}185{\cdot}22{,}4/32 = 26{,}03 \text{ нм}^3.$$

Количество газов-восстановителей

В качестве восстановителей используют смесь CO и H_2. При отнятии одного объема кислорода требуется два объема CO или H_2. С учетом степени участия газа-восстановителя в восстановительном процессе $\eta_г$:

$$V_{CO+H_2} = 2V_{O_ш}/\eta_г = 2{\cdot}26{,}03/0{,}35 = 148{,}74 \text{ нм}^3.$$

Таблица 4.22

Теплоемкость компонентов газов (числитель – ккал/нм³, знаменатель – кДж/м³)

Компонент	Восстановительный газ (760 °С)	Колошниковый газ (300 °С)
CO_2	0,5069/2,1188	0,4452/1,8609
CO	0,3296/1,3777	0,3148/1,3159
H_2	0,132/1,3092	0,3108/1,2991
CH_4	0,5931/2,4792	0,4510/1,8852
N_2	0,3251/1,3589	0,3124/1,3058
H_2O	0,3967/1,6582	0,3687/1,5412

Таблица 4.23

Состав восстановительного газа, % по объему/нм³/кг

Компонент	Состав газа	Компонент	Состав газа
CO	33,60/56,90/71,24	H_2O	5,30/8,99/7,22
CO_2	2,50/4,24/8,32	N_2	2,60/4,41/5,51
H_2	54,10/91,75/8,19	CH_4	1,90/3,22/2,30
		Σ	100/169,60/102,5

Расход восстановительного газа $V_г = [V_{CO+H_2}/(CO + H_2)]\cdot 100$, где CO и H_2 – содержание соответствующих компонентов в восстановительном газе, %:

$$V_г = 148{,}74\cdot 100/(33{,}6 + 54{,}1)\cdot 100 = 169{,}60 \text{ нм}^3.$$

Объем и масса компонентов восстановительного газа приведены в табл. 4.23:

$V_{CO} = 169{,}6\cdot 0{,}336 = 56{,}90$ нм³; $M_{CO} = 56{,}99\cdot 28/22{,}4 = 71{,}24$ кг;
$V_{CO_2} = 169{,}6\cdot 0{,}025 = 4{,}24$ нм³; $M_{CO_2} = 4{,}24\cdot 44/22{,}4 = 8{,}32$ кг;
$V_{H_2} = 169{,}6\cdot 0{,}541 = 91{,}75$ нм³; $M_{H_2} = 91{,}75\cdot 2/22{,}4 = 8{,}19$ кг;
$V_{H_2O} = 169{,}6\cdot 0{,}053 = 8{,}99$ нм³; $M_{H_2O} = 8{,}99\cdot 18/22{,}4 = 7{,}22$ кг;
$V_{N_2} = 169{,}6\cdot 0{,}026 = 4{,}41$ нм³; $M_{N_2} = 4{,}41\cdot 28/22{,}4 = 5{,}51$ кг;
$V_{CH_4} = 169{,}6\cdot 0{,}019 = 3{,}22$ нм³; $M_{CH_4} = 3{,}32\cdot 16/22{,}4 = 2{,}30$ кг.

Расчет состава колошникового газа (табл. 4.24)

Количество водорода, переходящего в колошниковый газ, $V_{H_2}^{к.г} = V_{H_2}^{в.г}(1 - \eta_г) = 91{,}75(1 - 0{,}35) = 59{,}64$ нм³;

$$M_{H_2}^{к.г} = 59{,}64 \cdot 2/22{,}4 = 5{,}33 \text{ кг}.$$

Израсходовано водорода на восстановление и перешло в H_2O:

Таблица 4.24

Состав колошникового газа, нм^3/кг/% по объему

Компонент	Состав газа	Компонент	Состав газа
CO	37,05/46,31/21,85	H_2O	41,10/32,88/24,23
CO_2	24,18/47,50/14,26	N_2	4,41/5,51/2,60
H_2	59,64/5,33/35,17	CH_4	3,22/2,30/1,90
		Σ	169,60/139,83/100,00

$$V_{H_2}^{вос} = V_{H_2}^{в.г} + V_{H_2}^{к.г} = 91,75 - 59,64 = 32,11 \text{ нм}^3.$$

Количество водяных паров в колошниковом газе:

$$V_{H_2O}^{к.г} = V_{H_2O}^{в.г} + V_{H_2}^{вос} = 8,99 + 32,11 = 41,10 \text{ нм}^3;$$

$$M_{H_2O}^{к.г} = 41,1 \cdot 18/22,4 = 32,88 \text{ кг}.$$

Объем кислорода, отнятого от оксидов железа водородом:

$$V_{O_ш}^{H_2} = 0,5V_{H_2}^{вос} = 0,5 \cdot 32,11 = 16,06 \text{ нм}^3.$$

Объем кислорода, отнятого от оксидов железа оксидом углерода:

$$V_{O_ш}^{CO} = V_{O_ш} - V_{O_ш}^{H_2} = 26,03 - 16,06 = 9,97 \text{ нм}^3.$$

Объем оксида углерода, израсходованного на восстановление:

$$V_{CO}^{вос} = 2\,V_{O_ш}^{CO} = 2 \cdot 9,97 = 19,94 \text{ нм}^3.$$

Количество оксида углерода, переходящего в колошниковый газ:

$$V_{CO}^{к.г} = V_{CO}^{в.г} - V_{CO}^{вос} = 56,99 - 19,94 = 37,05 \text{ нм}^3;$$

$$M_{CO}^{к.г} = 37,05 \cdot 28/22,4 = 46,31 \text{ кг}.$$

Количество диоксида углерода, переходящего в колошниковый газ:

$$V_{CO_2}^{к.г} = V_{CO_2}^{к.г} + V_{CO}^{вос} = 4,24 + 19,94 = 24,18 \text{ нм}^3;$$

$$M_{CO_2}^{к.г} = 24,18 \cdot 44/22,4 = 47,50 \text{ кг}.$$

Количество азота в колошниковом газе:

$$V_{N_2}^{к.г} = V_{N_2}^{в.г} = 4,41 \text{ нм}^3;$$

$$M_{N_2}^{к.г} = 5,51 \text{ кг}.$$

Количество метана в колошниковом газе:

$$V_{CH_4}^{к.г} = V_{CH_4}^{в.г} = 3,22 \text{ нм}^3;$$

$$M_{CH_4}^{к.г} = 2,30 \text{ кг.}$$

Проверка степени использования восстановительной способности газа

$$\eta_г = \frac{V_{CO}^{в.г} + V_{H_2O}^{к.г} - V_{CO}^{в.г} - V_{H_2O}^{в.г}}{V_{CO}^{к.г} + V_{CO}^{к.г} + V_{H_2}^{к.г} + V_{H_2O}^{к.г}};$$

$$\eta_г = \frac{24,18 + 41,10 - 2,50 - 5,30}{37,05 + 24,18 + 59,64 + 41,10} = 0,35.$$

Материальный баланс процесса

Поступило в печь:		Получено в печи:	
Окисленные окатыши	137 кг	Металлизованные окатыши	100 кг
Восстановительный газ	102,75 кг	Колошниковый газ	139,83 кг
Итого	239,75 кг	Итого	239,83 кг

Невязка баланса: (139,83 – 139,75)·100/139,83 = 0,05%.

Допускается невязка до 0,3%.

Тепловой баланс процесса

Приход тепла

Тепло восстановительного газа:

$$Q_{в.г} = V_{в.г.} C_{рв.г.} t_{в.г.}; \quad C_{рв.г.} = \sum_{i=1}^{n} C_{p_i} m_i,$$

где C_{pi} – теплоемкость i-го компонента газа; m_i – концентрация i-го компонента газа.

$$C_{p_{в.г}} = 0,3296 \cdot 0,336 + 0,5069 \cdot 0,025 + 0,3132 \cdot 0,541 +$$

$$+ 0,3967 \cdot 0,053 + 0,3251 \cdot 0,026 + 0,5931 \cdot 0,019 = 0,3336 \text{ ккал/(м}^3 \cdot {}^\circ\text{C)}$$

или 1,3944 кДж/(м^3·°С).

$$Q_{в.г} = 169,6 \cdot 0,3336 \cdot 760 = 43000 \text{ ккал или } 179,74 \text{ МДж.}$$

Расход тепла

Физическое тепло металлизованных окатышей $Q_{m.o} = 100 C_{p_{м.о}} t_{м.о}$. Обычно температура металлизованных окатышей на выходе из зоны восстановления на 10–40 °С ниже температуры восстановительного газа. Принимаем $t_{м.о} = 750$ °С.

Теплоемкость металлического железа

$$C_p = 17,49 + 24,77 \cdot 10^{-3} T \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К).}$$

Для 750 °С:

C_p = 17,49 + 24,77·10^{-3}·1023 = 42,83 или 42,83/56 = = 0,7648 кДж/(кг·К) = 0,183 ккал/(кг·°С);

$Q_{т.о}$ = 100·0,183·750 =13725 ккал или 57,37 МДж.

Расход тепла на восстановление оксидов

Тепловые эффекты реакций восстановления:

$Fe_2O_3 + CO = 2FeO + CO_2$ – 370 ккал (1547 кДж) или 23 ккал/кг O_2 (97 кДж/кг O_2);

$Fe_2O_3 + H_2 = 2FeO + H_2O$ – 10240 ккал (42803 кДж) или 640 ккал/кг O_2 (2675 кДж/кг O_2);

$FeO + CO = Fe + CO_2$ + 3250 ккал (13585 кДж) или 203 ккал/кг O_2 (848 кДж/кг O_2);

$FeO + H_2 = Fe + H_2O$ – 6620 ккал (27670 кДж) или 413 ккал/кг O_2 (1729 кДж/кг O_2).

Количество кислорода, отнимаемого от шихты при восстановлении Fe_2O_3 до FeO, равно одной трети всего поступающего кислорода, связанного с трехвалентным железом:

$$M_{O_ш}\ Fe_2O_3 \rightarrow FeO = (48/160) \cdot 96{,}59 \cdot 1{,}37 \cdot 1/3 = 13{,}232 \text{ кг.}$$

Количество кислорода, отнимаемого от шихты при восстановлении FeO до Fe:

$$M_{O_ш}^{FeO \rightarrow Fe} = M_{O_ш} - M_{O_ш}^{Fe_2O_3 \rightarrow FeO} = 37{,}185 - 13{,}232 = 23{,}953 \text{ кг.}$$

Доли CO и H_2 в сумме восстановителей (CO + H_2) в восстановительном газе:

$$\%\ CO = (CO_{в.г})/(CO_{в.г} + H_{2\ в.г}) = 33{,}60/(33{,}60 + 54{,}10)100 = 38{,}31\%;$$

$$\%\ H_2 = H_{2\ в.г}/(CO_{в.г} + H_{2\ в.г}) = 54{,}10/(33{,}60 + 54{,}10)100 = 61{,}69\%.$$

Количество кислорода оксидов железа, отнимаемого CO и H_2 при восстановлении Fe_2O_3 до FeO (принято допущение о том, что количество отнимаемого кислорода пропорционально доле данного восстановителя):

$$O_{2CO} = 13{,}232 \cdot 0{,}3831 = 5{,}069 \text{ кг;}$$

$$O_{2H_2} = 13{,}232 \cdot 0{,}6169 = 8{,}163 \text{ кг.}$$

Количество кислорода оксидов железа, отнимаемого CO и H_2 при восстановлении FeO до Fe:

$$O_{2CO} = 23{,}953 \cdot 0{,}3831 = 9{,}176 \text{ кг};$$

$$O_{2H_2} = 23{,}953 \cdot 0{,}6169 = 14{,}777 \text{ кг}.$$

Расход тепла на восстановление Fe_2O_3 до FeO:

$$Q_{CO}^{Fe_2O_3 \to FeO} = 5{,}069 \cdot 23 = 117 \text{ ккал (489 кДж)};$$

$$Q_{H_2}^{Fe_2O_3 \to FeO} = 8{,}163 \cdot 640 = 5224 \text{ ккал (21836 кДж)};$$

$$Q^{Fe_2O_3 \to FeO} = 117 + 5224 = 5341 \text{ ккал (22325 кДж)}.$$

Расход тепла на восстановление FeO до Fe:

$$Q_{CO}^{FeO \to Fe} = 9{,}176(-203) = -1863 \text{ ккал (7787 кДж)};$$

$$Q_{H_2}^{FeO \to Fe} = 14{,}777 \cdot 413 = 6103 \text{ ккал (25511 кДж)};$$

$$Q^{FeO \to Fe} = 6103 - 1863 = 4240 \text{ ккал (17723 кДж)}.$$

Расход тепла на процесс восстановления:

$$Q_{энд.р} = 5341 + 4240 = 9581 \text{ ккал (40049 кДж)}.$$

Тепло колошникового газа $Q_{к.г} = V_{к.г} C_{рк.г.} t_{к.г.}$
По аналогии:

$$C_{к.г} = 0{,}3148 \cdot 0{,}2185 + 0{,}4452 \cdot 0{,}1426 + 0{,}3108 \cdot 0{,}3577 +$$

$$+ 0{,}3687 \cdot 0{,}2423 + 0{,}3124 \cdot 0{,}026 + 0{,}451 \cdot 0{,}019 = 0{,}3475;$$

$$Q_{к.г} = 169{,}6 \cdot 0{,}3475 \cdot 300 = 17681 \text{ ккал (73907 кДж)}.$$

Общий расход тепла

$$Q_{расх} = Q_{т.о} + Q_{энд.р} + Q_{к.г} =$$

$$= 13725 + 9581 + 17681 = 40987 \text{ ккал (171326 кДж)},$$

Оценкой точности расчета теплового баланса является величина тепловых потерь, в которую входит и невязка расчета:

$$Q_{пот} = Q_{в.г} - Q_{расх} = 43000 - 40987 = 2013 \text{ ккал (8414 кДж)}$$

или $(2013/43000)100 = 4{,}68\%$,

что находится в пределах допустимого (4—10%). В случае завышения величины потерь следует повысить температуру колошникового газа. Если потери меньше допустимых или составляют отрицательную величину, следует снизить температуру колошникового газа (в пределах 200—400 °С) или увеличить количество восстановительного газа. В этом случае степень использования восстановительного газа понизится.

Тепловой баланс процесса (на 100 кг металлизованных окатышей)

Приход тепла	ккал	кДж	%	Расход тепла	ккал	кДж	%
Восстановительного газа	43000	179740	100	Металлизованных окатышей	13725	57370	31,92
				На эндотермические реакции	9581	40049	22,28
				Колошникового газа	17681	73907	41,12
				Тепловые потери	2013	8414	4,68
Итого	43000	179740	100	Итого	43000	179740	100

Расчет количества газа-восстановителя и производительности установки

Расчет ведется на основании данных о составе железорудного материала и готового продукта, а также восстановительной работы газа. При восстановлении 1 кг Fe из Fe_2O_3 отнимается кислорода ($Fe_2O_3 = 2Fe + 3/2O_2$):

$$(22{,}4\cdot 3/2)/112 = 0{,}3 \text{ м}^3/\text{кг Fe}.$$

При известных содержаниях CO и H_2 (в долях единицы) в газе и степени их использования η_{CO} и η_{H_2} 1 $м^3$ восстановительного газа отнимает кислорода $0{,}5(CO\,\eta_{CO} + H_2\,\eta_{H_2})$ $м^3/м^3$.

Тогда для восстановления 1 кг Fe из Fe_2O_3 потребуется газа ($м^3$/кг $Fe_{Fe_2O_3}$):

$$V_г^{Fe_2O_3} = \frac{0{,}3}{0{,}5(CO\eta_{CO} + H_2\eta_{H_2})} = \frac{0{,}6}{A},$$

где A – количество CO и H_2 газа, использованного на восстановление, равное $CO\,\eta_{CO} = H_2\,\eta_{H_2}$.

Аналогично находим количество газа, необходимого для восстановления железа из FeO. При восстановлении 1 кг Fe из FeO ($FeO = Fe + 0{,}5O_2$) нужно отнять кислорода $(22{,}4/56) \cdot 2 = 0{,}2$ $м^3$/кг Fe_{FeO}.

Для этого потребуется восстановительного газа ($м^3$/кг Fe_{FeO}):

$$V_г^{FeO} = \frac{0{,}2}{0{,}5(CO\eta_{CO} + H_2\eta_{H_2})} = \frac{0{,}4}{A}.$$

При совместном использовании железа из FeO и Fe_2O_3 требуется газа:

$$V_г' = \frac{1}{A}\cdot\frac{0,6Fe_{Fe_2O_3}+0,4Fe_{FeO}}{Fe_{Fe_2O_3}+Fe_{FeO}} =$$

$$= \frac{1}{A}\cdot\frac{0,6Fe_2O_3^{ш}(112/160)+0,4FeO^{ш}(56/72)}{Fe_2O_3^{ш}(112/160)+FeO^{ш}(56/72)} =$$

$$= \frac{0,6}{A}\cdot\frac{Fe_2O_3^{ш}+0,741FeO^{ш}}{Fe_2O_3^{ш}+1,111FeO^{ш}} = \frac{0,6}{A}\cdot B;$$

$$B = \frac{Fe_2O_3^{ш}+0,741FeO^{ш}}{Fe_2O_3^{ш}+1,111FeO^{ш}},$$

где $Fe_2O_3^{ш}$, $FeO^{ш}$ – содержание Fe_2O_3 и FeO в шихте, %.

С учетом окисленности металлизованного продукта количество восстановительного газа

$$V_г = (0,6/A)\cdot(B - C)Fe^{м}_{общ}.$$

где C – поправка на окисленность металлизованного продукта, равная $0,52FeO^{м}/Fe^{м}_{общ}$, $FeO^{м}$ – содержание общего железа и FeO в металлизованном продукте, %. В этом случае

$$V_г = \frac{0,6}{CO\eta_{CO}+H_2\eta_{H_2}}\left[\frac{Fe_2O_3^{ш}+0,741FeO^{ш}}{Fe_2O_3^{ш}+1,111FeO^{ш}} - 0,52\frac{FeO^{м}}{Fe^{м}_{общ}}\right]Fe^{м}_{общ}.$$

Зная расход восстановительного газа в час, можно определить производительность установки по металлизованному продукту:

$$P = \frac{Q_г}{V_г} = \frac{Q_г(CO\eta_{CO}+H_2\eta_{H_2})}{Fe^{м}_{общ}0,6\left(\frac{Fe_2O_3^{ш}+0,741FeO^{ш}}{Fe_2O_3^{ш}+1,111FeO^{ш}} - 0,52\frac{FeO^{м}}{Fe^{м}_{общ}}\right)},$$

где $Q_г$ – расход восстановительного газа, $м^3$/ч.

Из полученных выражений видно, что как удельный расход газа, так и часовая (суточная) производительность шахтной печи зависят от качества исходного и металлизованного продукта и степени использования газа. Это подтвердили исследования, проведенные на установке Белорецкого металлургического комбината, которые показали, что в данных условиях изменение производительности прямо связано со степенью использования водорода, в то время как степень использования CO остается практически постоянной.

Пример расчета (для условий БМК). Шихта состоит из окатышей с содержанием 92% $Fe_2O_3^ш$ и 2% $FeO^ш$. Металлизованный продукт содержит 90% $Fe^м_{общ}$ и 4% $FeO^м$. Восстановительный газ содержит 69,4% H_2, 22,1% CO. Степень использования газа $\eta_{H_2} = 0{,}13$, $\eta_{CO} = 0{,}44$. Расход газа $Q_г = 2700$ м^3/ч.

Расчетная производительность установки в этом случае составит:

$$P = \frac{2700(0{,}694 \cdot 0{,}13 + 0{,}221 \cdot 0{,}44)}{0{,}9 \cdot 0{,}6\left(\dfrac{92 + 0{,}741 \cdot 2}{92 + 1{,}111 \cdot 2} - 0.52 \cdot \dfrac{4}{90}\right)} = 965 \text{ кг/ч}$$

или 23,2 т/сут (фактическая производительность в этих условиях составляла 22 т/сут).

4.2.7.3. *Расчет профиля шахтной печи*

Предельно допустимая скорость газового потока

Обычно для шахтной печи фактическая скорость движения газов составляет 8–9 м/с, порозность движущегося слоя ~ 0,4, поэтому скорость движения газа в расчете на свободное сечение составит 3,2–3,6 м/с.

Рис. 4.44. Профиль шахтной печи

Определение диаметра колошника (рис. 4.44)

Диаметр колошника

$$d_к = \sqrt{\frac{V(1 + \alpha \cdot T)G \cdot 98}{3600 \cdot 0{,}785 p\omega}},$$

где V – объем колошникового газа, м^3/т продукта; G – производительность печи, т/ч; ω – скорость газа; p – давление газа на колошнике, кПа; T – температура колошникового газа, К; $0{,}785 = \pi/4$.

Определение основных размеров шахтной печи

Исходя из обобщенных данных по профилям малых доменных печей (250–400 м^3), диаметр горна $d_г = 4{,}0–5{,}2$ м; диаметр распара $D_р = 5{,}0 - 6{,}2$ м; диаметр колошника $d_к = 3{,}8 - 5{,}2$ м; полезная высота $-\eta_0 = 19 - 25$ м; $V/A = 16–24$; $H{:}D_р = 4{,}1 + 4{,}7$; $D_р$:

$d_г = 1,2 - 1,33$; $d_к / D_р = 0,67 - 0,79$; $d_к/d_г = 0,84 - 0,97$, где V – объем печи.

Для шахтной печи $d_г$ – диаметр цилиндрической части зоны охлаждения; A – площадь ее сечения. Угол наклона стен шахты – 84–87°, стен заплечиков 77–86° (рис. 4.44).

Пример расчета. Исходные данные: производительность печи 1800 т/сут; удельная производительность 4,5 т/м^3; объем печи 400 м^3. Давление газа у фурм – 392 кПа, на колошнике – 294 кПа. Температура восстановительного газа 700 °С, колошника – 450 °С. Количество восстановительного газа 2100 м^3/т, колошникового газа – 1894 м^3/т.

Определение диаметра колошника: $V = 2100$ м^3/т; $T_к = 450 + 273 = 723\ K$; $p = 294$ кПа; $\omega = 3,5$ м/с; $G = 75$ т/ч.

$$d_к = \sqrt{\frac{(1+\alpha T)G \cdot 98}{3600 \cdot 0,785 p}} = \sqrt{\frac{2100(1+723/273)75 \cdot 98}{3600 \cdot 0,785 \cdot 294 \cdot 3,5}} = 4,4\ \text{м}.$$

Определение основных размеров шахтной печи: диаметр распара $D_р = d_к/0,75 = 5,9$ м; диаметр цилиндрической зоны охлаждения $d^1 = d_к/0,95 = 4,6$ м; диаметр нижнего сечения зоны охлаждения $d_2 = 2,3$ м; высота колошника $h_к = 1,8$ м; высота шахты $\eta_ш = 6,3$ м; высота распара $h_р = 1,2$ м; высота заплечиков $h_з = 2,0$ м; высота фурменной зоны $h_{фз}$=0,9 м; высота зоны восстановления $h_в = 12,2$ м; высота зоны охлаждения $h_о = 9,7$ м (в том числе цилиндрической части 6,4 м); полная высота $H = 21,9$ м. Углы наклона: шахты $\alpha_ш = 86°27'$; заплечиков $\alpha_з = 81°37'$; конической части зоны охлаждения $\alpha_о = 68°12'$.

Определение объема шахтной печи по зонам. Объем цилиндрических зон определяют по формуле $V = 0,785\ D^2/h$, объемы конических зон – по формуле $V = (r_1^2 + r_1 r_2 + r_2^2) \cdot 3,14\ h/3$, r_1 и r_2 – соответственно радиус верхнего и нижнего сечения зоны; h – высота зоны.

Объем колошника $V_к = 0,785 \cdot 4,42 \cdot 1,8 = 27,4$ м^3.

Объем шахты $V_ш = (2,22 + 2,2 \cdot 2,85 + 2,852) \cdot 3,14 \cdot 6,3/3 = 126,8$ м^3.

Объем распара $V_р = 0,785 \cdot 5,92 \cdot 1,2 = 32,8$ м^3.

Объем заплечиков $V_з = (2,852 + 2,85 \cdot 2,3 + 2,32) \cdot 3,14 \cdot 2,0/3 = 41,8$ м^3.

Фурменная зона: $V_{ф.з} = 0,785 \cdot 4,62 \cdot 0,9 = 14,9$ м^3.

Цилиндрическая часть зоны охлаждения: $V_{цо} = 0,785 \cdot 4,62 \cdot 6,4 = 106,3$ м^3.

Коническая часть зоны охлаждения: $V_{к.о} = (2,32 + 2,3 \cdot 1,2 + 1,22) \cdot 3,14 \cdot 3,313 = 32,8$ м^3.

Нижний цилиндр зоны охлаждения: $d_{н.ц} = 2,3$ м; $h_{н.ц} = 0,7$ м; $V = 0,875 \cdot 2,32 \cdot 0,7 = 2,9$ м^3.

Разгрузочный узел: $V = 15,5$ м^3.

Объем зоны восстановления $V_{з.в} = 27,4 + 126,8 + 32,8 + 41,8 + 14,9 = 243,7$ м^3.

Объем зоны охлаждения $V_{з.о}= 106{,}0 + 32{,}8 + 2{,}9 + 15{,}5 = 157{,}2$ м^3.

Общий объем печи $V_п= 243{,}7 + 157{,}2 = 400{,}9$ м^3.

Определение диаметра и числа фурм

Длина окружности фурменной зоны: $d = 4{,}6$ м; $L_{ф.з} = \pi d = 3{,}14\,4{,}6 = 14{,}4$ м.

Число фурм, по аналогии с малыми доменными печами, $n = 2d + 1 = 10$.

Расстояние между фурмами составит: 14,4:10 = 1,44 м. На опытной шахтной печи комбината «Запорожсталь» (d = 1,5 м; пять фурм) это расстояние составляет 0,94 м. На шахтной печи фирмы «Армко» (США) (d = 5 м; 12 фурм) это расстояние составляет 1,32 м. С учетом опыта работы указанных печей принимаем для расчета 12 фурм, тогда расстояние между фурмами составит: 14,4:12 = 1,2 м.

По данным А.Д. Готлиба, для доменных печей с диаметром горна до 5 м кинетическая энергия вдуваемого газа может быть определена по формуле

$$E = 86{,}5d^2 - 313d + 1160 = 86{,}5\cdot 4{,}62 - 313\cdot 4{,}6 + + 1160 =$$

$$= 1550 \text{ кг}\cdot\text{м/с}.$$

Количество подаваемого в фурмы восстановительного газа $V_г$ для данного случая 1894 м^3/т или 1894·75/3600 = 39,5 м^3/с.

Расход газа на одну фурму $m = 39{,}5\cdot 0{,}637/12 = 2{,}1$ кг/с, где 0,637 – плотность фурменного газа, кг/м^3.

Скорость газа в фурмах определяют, исходя из кинетической энергии газа:

$$E = m\omega^2/2; \quad \omega = \sqrt{2gE/m} = \sqrt{2\cdot 9{,}8\cdot 1550/2{,}1} = 120 \text{ м/с}.$$

В связи с тем что в отличие от доменной в фурменной зоне шахтной печи вместо кокса находятся металлизованные окатыши, кажущаяся плотность которых выше, чем кокса, примерно в 2,4 раза, необходимо сделать поправку на скорость газа. С учетом этого скорость газа на фурмах

$$\omega_0 = 120{,}0\sqrt{2{,}4} = 186 \text{ м/с}.$$

С учетом температуры и давления скорость газа

$$\omega = \frac{\omega_0 p\cdot 273}{(t_г + 273)98} = \frac{186\cdot 392\cdot 273}{(700 + 273)98} = 207 \text{ м/с},$$

где p – давление газа у фурм, кПа.

Теперь можем определить суммарное сечение фурм:

$$F_{\Sigma\text{ф}} = V_\text{г}/\omega = 39{,}5/207 = 0{,}191\ \text{м}^2.$$

Диаметр фурмы

$$d_\text{ф} = \sqrt{\frac{F_{\Sigma\text{ф}} \cdot 4}{\pi \cdot n}} \sqrt{\frac{0{,}191}{12 \cdot 0{,}785}} = 0{,}14\ \text{м} = 140\ \text{мм}.$$

4.3. Получение губчатого железа в ретортах периодического действия

Как и в шахтной печи, металлизация железорудного сырья в ретортах осуществляется с применением горячего восстановительного газа. В отличие от шахтной печи, где происходит противоточный процесс, в ретортах восстановление протекает в неподвижном слое шихтовых материалов, что обусловливает некоторые особенности тепло- и массообмена и газодинамики слоя.

Впервые этот процесс был реализован в 1957году фирмой «Охалата и Ламина» (ХиЛ) в Монтеррее (Мексика) и является одним из наиболее освоенных в промышленном масштабе процессов металлизации. Характерная особенность процесса ХиЛ – его периодичность. Восстановление железорудных материалов (руды и окатышей) проводится в ретортах периодического действия (рис. 4.45).

Технология процесса заключается в восстановлении газом неподвижного слоя руды или окатышей при давлении ~0,49 МПа и температуре слоя 870–1040 °С. Нагрев руды и покрытие тепловых затрат на процесс проводят за счет физического тепла восстановительного газа, нагреваемого до 980–1240 °С.

Восстановительный газ получают паровой каталитической конверсией. Конвертированный газ проходит через котел-утилизатор и скруббер. Полученный в котле-утилизаторе пар используется для конверсии природного газа и производства электроэнергии, которая питает все насосы и компрессоры установки. Охлажденный и осушенный восстановительный газ поступает в реторту, где происходит охлаждение, окончательное восстановление и науглероживание (до 2% С) губчатого железа.

Выходящей из реторты для охлаждения губки газ охлаждается с целью удаления водяных паров, образовавшихся при окончательном восстановлении материала, подогревается в рекуператоре до 710–820 °С, а затем до 980–1240 °С в специальных устройствах путем сжи-

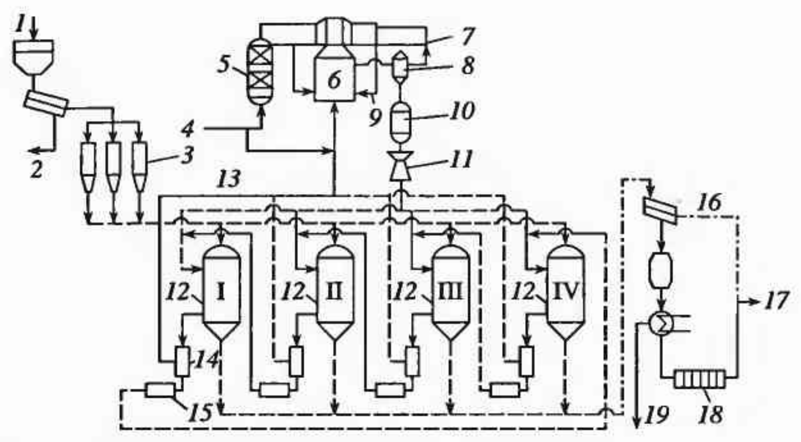


Рис. 4.45. Схема установки для производства губчатого железа процессом ХиЛ-I:

1 – кусковая руда; *2* – рудная мелочь на агломерацию; *3* – сортированная кусковая руда; *4* – природный газ; *5* – очистка природного газа от серы; *6* – реформер; *7* – паровой барабан; *8* – питательная вода котла; *9* – водяной пар; *10* – воздушный охладитель и водоотделитель; *11* – градирня; *12* – реторты (I–IV); *13* – колошниковый газ; *14* – водоотделитель; *15* – подогреватель; *16* – кусковая руда; *17* – губчатое железо; *18* – брикетирование мелочи губчатого железа; *19* – немагнитная фракция

гания части газа воздухом, предварительно нагретым в таком же рекуператоре, и до тех температур, что и газ. Горячий восстановительный газ подается в реторту, где происходит нагрев и предварительное (первичное) восстановление материала.

Отходящий из реторты для предварительного восстановления газ охлаждается с целью удаления образовавшихся водяных паров, повторно нагревается и подается в следующую реторту, в которой происходит вторичное (окончательное) восстановление материала. Отходящий газ из этой реторты используется в качестве топлива в смеси с природным газом для покрытия тепловых потребностей процесса (отопление газо- и воздухонагревателей, установки конверсии и др.).

Загрузка реторты проводится через бункер, установленный над каждой ретортой и равный ее емкости. По окончании цикла губка выгружается через днище реторты на сборный конвейер, затем проходит магнитный сепаратор и подается в смесительные бункера (для усреднения химического состава), откуда в контейнерах транспортируется к электропечам. Таким образом, при работе установки каждая из четырех реторт находится на одной из описанных четырех стадий технологического цикла.

Отличительной чертой процесса ХиЛ является невысокая степень использования газа и неравномерность степени металлизации по вы-

соте слоя (от 80–82 до 92–94%). Считают, что неполная металлизация сырья (в нижней части слоя) может быть компенсирована повышенным содержанием в нем углерода (1% С эквивалентен степени металлизации 5%).

Некоторые технико-экономические показатели, характеризующие процесс ХиЛ, приведены ниже:

Расход:	
природного газа, м^3/т	457–470
электроэнергии, кВт · ч/т	6–10
воды, м^3/т	2,59–2,9
Степень металлизации продукта, %	84–88
Потребность в рабочей силе, человек/смену	12

4.4. Получение губчатого железа в реакторах с кипящим слоем

Восстановление мелкой руды или концентрата в кипящем слое осуществляется в реакторе, представляющем собой футерованный цилиндр, разделенный на несколько камер с помощью горизонтальных подин. Обычно верхняя камера используется для сушки и нагрева материала, а последующие камеры являются реакционными. Основные элементы реактора – газораспределительные и переточные устройства. Для равномерного распределения газа по сечению реактора применяют решетки и диафрагмы, причем решетки обеспечивают лучшее распределение газа и изготавливаются металлическими, керамическими и из жаростойкого бетона.

Переточное устройство, обеспечивая непрерывные перемещения материалов в многокамерных реакторах, выполняется в виде переливных труб (цилиндрические, конические, с внутренним и внешним расположением). При высокотемпературном восстановлении в кипящем слое лучше всего служат электронные переточные устройства принудительного действия, которые обеспечивают точную дозировку транспортируемой шихты.

Как правило, в процессах кипящего слоя исходная руда подвергается сушке, измельчению, восстановлению и горячему брикетированию восстановленного материала. Восстановление осуществляется при < 700–760 °С, так как выше этой температуры начинается слипание частиц губчатого железа. Крупность руды обычно находится в пределах 5–0 мм. Степень металлизации материала регулируют в пределах от 70 до 95–98%. В качестве восстановительного газа применяют газ, получаемый обычно паровой конверсией природного газа и содержащий от 74 до 95–98% водорода.

Наряду с рядом преимуществ (интенсивное перемешивание твердой фазы, выравнивание температур и концентраций в слое, высокие значения коэффициентов теплопередачи) процессы с кипящим слоем, имеют ограниченные возможности интенсификации вследствие того что расход газа зависит от гидродинамических характеристик слоя, и его увеличение при сохранении фракционного состава и прочих равных условий приводит к нарушению однородности кипящего слоя и значительному пылевыносу.

Неприятным недостатком процессов восстановления в кипящем слое является слипание частиц, нарушающее стабильность кипящего слоя. Склонность частиц к слипанию начинается при достижении степени металлизации 25–30% и заметно развивается при 50–60%. Чем выше температура восстановления, тем выше склонность к слипанию. Слипание уменьшается при наличии на контактной поверхности оксидов железа, пустой породы, при использовании крупнозернистой руды или окатышей, увеличении скоростей газа, восстановлении руды в смеси с неспекающимися материалами, создании на поверхности частиц предохранительной пленки в виде карбидов железа или сажистого углерода. Наиболее эффективным способом борьбы со слипанием является применение крупнозернистых материалов: использование сырья фракцией > 4 мм, температура процесса может быть поднята до 900 °С с достижением степени металлизации до 97%.

Однако это связано с повышением расхода газа и пониженной степенью его использования, что является само по себе недостатком процессов кипящего слоя вследствие низкой температуры восстановления и невозможности организации противотока. При восстановлении водородом степень использования его не превышает 5–10% (температура восстановления 480–540 °С), поэтому восстановление целесообразно проводить в двух- или трехподовых реакторах с использованием рециркуляции газа.

4.4.1. Процесс Fior

Процесс Fior реализован в виде промышленного модуля производительностью 400000 т/год в Пуэрто-Ордас в Венесуэле. Упрощенная технологическая схема процесса (рис. 4.46) включает 4 реактора со взвешенным слоем, из которых один используется только для нагрева руды, а остальные три – для ее восстановления с использованием принципа противоточного массообмена. Восстановительный газ получают путем очистки от CO_2 и H_2O отходящего газа из первого восстановительного реактора, компремируют его и добавляют к нему водород. После нагрева до заданной температуры восстановительный газ

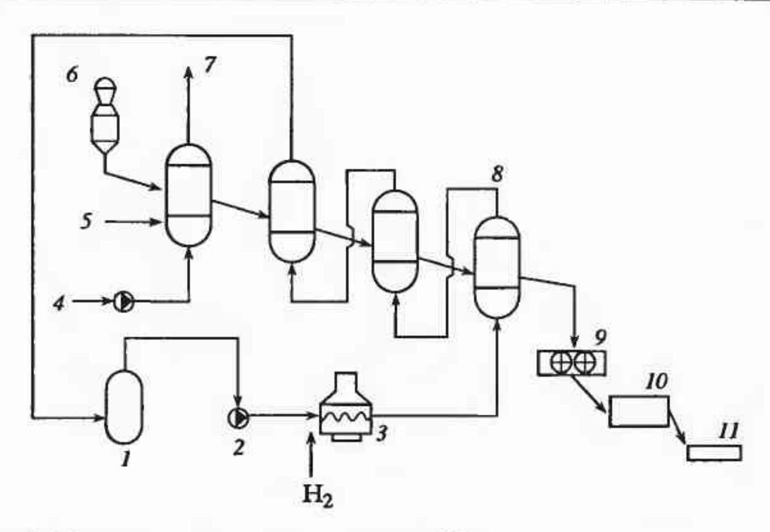


Рис. 4.46. Технологическая схема процесса Fior:

1 – скруббер; *2* – компрессор; *3* – нагреватель восстановительного газа; *4* – воздух; *5* – природный газ; *6* – железная руда; *7* – отходящий газ; *8* – восстановительные реакторы; *9* – брикет-прессы; *10* – барабанный грохот; *11* – охладитель

поступает в последний восстановительный реактор, где завершается процесс восстановления оксидов железа и образуется ГЖ. Горячее ГЖ брикетируют, подвергают грохочению и охлаждают.

Завод Fior использует привозную (из Гайяны) богатую (более 64% Fe) железную руду фирмы «CVG FMO» в количестве 5% от ее производства. Балансовые запасы такой богатой руды Гайяны составляют около 1,7 млрд т, а забалансовые разведанные запасы – 13 млрд т. Природный газ для процесса используется также венесуэльский. Запасы природного газа в Венесуэле на 31.12.1994 года оценивались в 3,7 трилл $м^3$, а ежегодная добыча природного газа в стране составляет 25,87 млрд $м^3$. На производство ГЖ в Пуэрто-Ордас расходуется порядка 3,4 млрд $м^3$ природного газа или 12% от добычи.

4.4.2. Процесс FINMET

Процесс FINMET разработан совместными усилиями специалистов фирм FIOR (Венесуэла) и «VAI» (Австрия) и первоначально испытывался в лабораторных условиях и на пилотной установке в Линце, а затем отдельные элементы оборудования и технологии нового процесса испытывали на действующем заводе Fior (Венесуэла). В конечном счете этот процесс является усовершенствованным процессом Fior. Первый завод, применяющий процесс FINMET, был построен в Западной Австралии фирмой «BHP» в 20 км от города Порт-

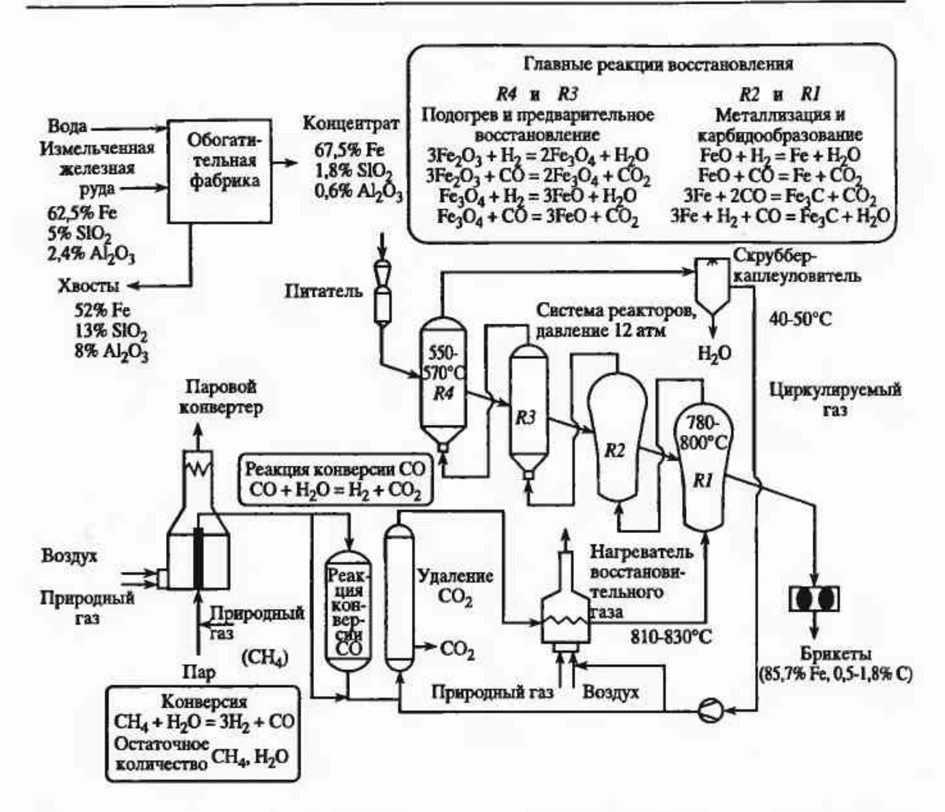


Рис. 4.47. Технологическая схема процесса FINMET на заводе в Порт-Хедленде

Хедленд. Завод пущен в 1999 году и к концу января 2000 года произвел 400000 т брикетированного ГЖ.

В 2000 году начал работать второй завод, применяющий процесс FINMET, построенный фирмой «ORINOCO IRON C.A.» в Пуэрто-Ордас (Венесуэла). Технологическая схема процесса FINMET (рис. 4.47) использует принцип противоточного восстановления и теплообмена, который реализуется в четырех последовательно расположенных реакторах со взвешенным слоем. В модуле FINMET производительностью 500000 т/год диаметр реактора равен 4,5 м.

Мелкая руда (крупность < 12 мм), подсушенная до содержания влаги 0,1–0,2% путем нагрева во взвешенном слое до 100 °C, подается в шлюзовое загрузочное устройство реакторов с помощью ковшевых конвейеров. В реакторах руда опускается под действием собственного веса навстречу потоку восстановительного газа. Перед выходом из реактора восстановительный газ очищается от пыли во внутреннем циклоне, а уловленная пыль возвращается в поток руды в реакторе. Тем-

пература восстановительного газа в реакторах от 780–850 °С: в нижнем реакторе (заключительная стадия восстановления) до 550 °С, в верхнем реакторе (первая стадия восстановления) 850 °С. Все 4 реактора работают под давлением от 11 до 13 атм. Получаемое в последнем реакторе ГЖ имеет степень металлизации 93% и содержание углерода 0,5–3,0%.

Содержание углерода в ГЖ можно регулировать составом газа, подаваемого в реактор на заключительной стадии процесса.

Восстановительный газ получают из природного газа путем паровой конверсии. В модуле FINMET производительностью 1 млн т ГЖ в год используется один реформер и два восстановительных блока из 4-х реакторов каждый. Отходящий из верхнего реактора (колошниковый) газ очищается от пыли, компремируется и рециклируется. Часть газа используется в качестве топлива для подогрева восстановительного газа.

Мелкодисперсное ГЖ из последнего реактора транспортируется пневмотранспортом к валковым брикет-прессам. Брикетирование производится при температуре ГЖ 650 °С. Получаемые брикеты имеют плотность не менее 5,0 г/см^3 и насыпную массу 2,8 т/м^3. После грохочения в барабанном грохоте брикеты охлаждаются на ленточном охладителе сжатым воздухом и поступают на склад. Мелочь ГЖ рециклируется в отделении брикетирования. Мощность одной линии брикетирования составляет около 1 млн т в год. Брикеты можно хранить на открытом воздухе. В отличие от брикетов, получаемых из металлизованных окатышей, брикеты FINMET однородны по размеру и форме, не образуют мелочи, не имеют пустот и имеют более высокую насыпную массу и плотность. Все это существенно повышает технико-экономические показатели работы электросталеплавильных печей при использовании этих брикетов. Брикеты FINMET чаще всего используются при выплавке низкоуглеродистых сталей, однако, их можно применять и при выплавке средне- и высокоуглеродистых, а также легированных сталей. Низкое содержание примесей цветных металлов и серы в брикетах FINMET способствует повышению качества выплавляемых из них сталей, в частности, повышается деформируемость сталей и уменьшаются поверхностные дефекты. При разливке таких сталей на МНЛЗ уменьшается образование поперечных и продольных поверхностных трещин, а прокатные изделия из такой стали имеют более однородную зернистую структуру, повышенную пластичность и меньше поверхностных дефектов.

При использовании руды месторождения San Isidro с содержанием 67% Fe крупностью менее 12 мм (15% менее 150 мкм) на заводе в Пуэрто-Ордас при производстве 1 т брикетов FINMET расходуется:

1600 кг железной руды, 12 ГДж природного газа, 150 кВт · ч электроэнергии, 2 м^3 воды.

4.5. Получение губчатого железа во вращающихся трубчатых печах

4.5.1. Общее описание процесса

Вращающиеся печи получили применение в промышленном масштабе для металлизации железорудных материалов главным образом потому, что позволяют перерабатывать различные руды по химическому и фракционному составу (руды, окатыши, концентраты, пыли, шламы и др.), а в качестве топлива и восстановителя применять коксовую мелочь и уголь всех марок, вплоть до лигнита.

Вместе с железорудным сырьем в печь загружают уголь в качестве восстановителя, известняк или доломит в качестве десульфуратора. Восстановитель загружают в печь в количестве, превышающем теоретически необходимое для удаления кислорода руды (часть избыточного восстановителя используется как топливо и для защиты металлического железа от вторичного окисления).

Поскольку процесс восстановления оксидов железа твердым углеродом эндотермичен, вращающиеся печи отапливаются путем сжигания над слоем шихты газообразного, жидкого или твердого топлива в горелке, расположенной в разгрузочном торце печи, или в горелках, расположенных на корпусе по длине печи. При этом сжигание топлива в обоих случаях проводится с недостатком воздуха. Остальной воздух, необходимый для сгорания топлива и дожигания оксида углерода, выделяющегося из шихты при восстановлении, вдувается через фурмы, расположенные на корпусе печи, что позволяет регулировать температуру по ее длине. В зависимости от свойств железорудных материалов и золы топлива-восстановителя (опасность настылеобразования) температура нагрева шихты составляет 1000–1100 °С.

По длине вращающуюся печь можно разделить на зоны нагрева и восстановления. Степень восстановления наиболее быстро растет в середине и замедляется к концу печи. К концу процесса восстановления, когда образование оксида углерода уменьшается, создаются условия, способствующие проникновению в шихту окислительных газов. В связи с этим напыляемый на поверхность шихты в конце печи избыточный восстановитель предохраняет металлизованный продукт от окисления этими газами. Степень заполнения шихтой печи (сегмент) составляет обычно 10–20%.

Для достижения высокой производительности вращающейся печи необходимо применять топливо, отличающееся хорошей реакционной способностью, так как реакция газификации углерода $C + CO_2 = 2CO$ является определяющей в процессе восстановления оксидов железа твердым углеродом. Расход углерода можно определить по формуле

$$C_{\Sigma} = 0{,}3750 O_p(\xi + 1), \qquad (4.18)$$

где ξ – степень прямого восстановления (обычно 0,8–0,85); O_p – количество кислорода, отнимаемого от руды, кг/кг.

Практика показала, что потребность углерода на восстановление составляет ~ 40–45% от общего расхода углерода в печи, 25–30% углерода сгорает, а оставшийся выгружается из печи вместе с металлизованным продуктом, защищая его от окисления. Общий расход восстановителя составляет 50–60% массы железорудного материала.

Большую роль на производительность печи оказывает теплопередача от газов к слою шихты. Тепло от газового потока передается шихте и футеровке. Тепло, полученное футеровкой, передается шихте и теряется в окружающую среду. Количество тепла, получаемое шихтой,

$$Q_{ш} = Q_{луч} + Q_{конв} + Q'_{луч}, \qquad (4.19)$$

где $Q_{луч}$ и $Q_{конв}$ – количество тепла, передаваемого излучением и конвекцией на открытую поверхность шихты, Вт/м^2; $Q'_{луч}$ – количество тепла, передаваемого излучением от футеровки на закрытую поверхность шихты, Вт/м^2.

По мере повышения температуры к концу печи (зона восстановления) решающую роль в теплообмене начинает играть излучение, с помощью которого передается максимальное количество тепла (> 90%). В интенсивно работающих печах теплоотдача в зонах с высокой температурой достигает 175–230 тыс. Вт/(м^2·К). В этом случае возрастает температура отходящих газов (до 800–1000 °С) и для утилизации их тепла используют предварительный нагрев железорудной части сырья (обычно на конвейерных машинах или в шахтных подогревателях). В результате этого повышается тепловой КПД всей установки, значительно снижается расход топлива и одновременно возрастает удельная производительность печи.

Во вращающейся печи образуется большое количество газов (до 3000–3500 м^3/т металлизованного продукта), при этом скорость газа обычно ограничивают величиной < 0,5–2,0 м^3/(м^2·с) для уменьшения выноса пыли. Внутренний диаметр печи D определяется допустимой скоростью газа $\omega_г$ и действительным его количеством, определяемым по результатам расчетов материального и теплового балансов и задан-

ной производительности печи:

$$D = 1{,}13\sqrt{V_г/\omega_г}. \quad (4.20)$$

Величина $V_г$ должна учитывать полное количество газов, образующихся в печи. Длина печи определяется по условиям теплопередачи, причем расчет ее ведется отдельно для зон нагрева и восстановления, т. е.

$$L = Ag/[(Q_{луч} + Q_{конв})l_x) + Q'_{луч}l_д)], \quad (4.21)$$

где A – производительность печи, кг/ч; g – теплопотребление шихтой в данной зоне, кДж/кг (определяется из теплового баланса); $l_х$ и $l_д$ – длина хорды и длина дуги сегмента шихты в поперечном ее сечении, и находят их в зависимости от степени заполнения печи шихтой, которую можно определить по формуле

$$\delta = 4A/\pi D^2\omega_ш\gamma_м, \quad (4.22)$$

где $\omega_ш$ – скорость движения шихты вдоль оси печи, м/с ($\omega_ш = 5{,}78Din$, здесь i – угол наклона печи, град ($i = 1{,}5–3{,}0$), n – частота вращения печи, мин$^{-1}$ (обычно $n = 0{,}5 + 1{,}5$ мин$^{-1}$).

Общая длина печи должна обеспечить необходимое время пребывания в печи для достижения заданной степени металлизации, поэтому рассчитанную длину печи проверяют, исходя из минимального времени пребывания материалов:

$$\tau = L/\omega_м. \quad (4.23)$$

Значение τ принимается по экспериментальным данным, обычно оно составляет 3–8 ч (верхний предел – для трудновосстановимых руд и низкореакционного топлива).

4.5.2. Расчет процесса металлизации во вращающейся печи

Исходные данные.

1. Температура окисленных окатышей на входе во вращающуюся печь. Возможно поступление в печь как холодных, так и предварительно подогретых (например, на колосниковой решетке газами, выходящими из трубчатой печи) окатышей, $t_{ок.ок} = 500$ °С.

2. Температура твердого топлива и флюса (известняка) на входе в печь. Эти компоненты поступают в печь холодными, $t_{топл} = 200$ °С.

3. Температура продукта, выходящего из печи, колеблется в интервале 900–1300 °С; $t_{прод} = 1130$ °С.

4. Температура газов, выходящих из печи, изменяется в диапазоне 700–1100 °С; $t_{д.г} = 950$ °С.

5. Степень металлизации окатышей в зависимости от требований потребителей составляет 80–96%, $\eta_{мет} = 95\%$.

6. Степень десульфурации окатышей. Принято, что 100% S топлива удаляется в газовую фазу, а степенью удаления серы рудной части шихты пренебрегаем.

7. Содержание углерода в металлизованных окатышах, колеблется в пределах 0,5–2,5% (5–25 кг/т металлизованных окатышей или металлического железа в окатышах). Принято содержание углерода в металлизованных окатышах равным 1,85%.

8. Расход известняка на удаление серы изменяется в зависимости от прихода серы в печь в пределах 20–100 кг/т окатышей.

9. Химический состав окисленных окатышей, %: 67,83 $Fe_{общ}$; 2,50 FeO; 94,12 Fe_2O_3; 1,79 SiO_2; 0,72 Al_2O_3; 0,31 CaO; 0,12 MgO; 0,11 MnO; 0,31 TiO_2; 0,01 P_2O_5; 0,01 SO_3.

10. Химический состав известняка, %: 1,59 SiO_2; 0,74 Al_2O_3; 53,70 CaO; 0,48 MgO; 0,05 P_2O_5; 0,23 SO_3;43,21 п.п.п.

11. Химический состав бурого угля, %: 12,0 Wp; 9,50 Ac; 0,80 Sc; 71,00 Cr; 5,00 H_2г; 1,0 Nr; 22,1 O_2; 35,68 Vc.

12. Допускаем: летучие вещества угля в восстановлении не участвуют; выносом пыли из печи пренебрегаем; восстановление оксидов железа идет прямым путем; оксиды марганца; кремния, титана не восстанавливаются. Расчет ведется на 100 кг окисленных окатышей.

Определение состава металлизованных окатышей

1. По реакции $Fe_2O_3 + C = 2Fe + CO$ образовалось CO:94,12 (28/160) = 16,47 кг или 16,47 (22,4/28) = 13,18 м^3, где 94,12 – содержание Fe_2O_3 в окисленных окатышах.

Потребовалось углерода: 94,12(12/160) = 7,06 кг. Переведено кислорода в газовую фазу (убыль массы): 16,47 – 7,06 = 9,41 кг.

2. По реакции $FeO + C = Fe + CO$ образовалось CO: 67,83·0,95 (28/56) = 32,22 кг или 32,22 (22,4/28) = 25,78 м^3, где 67,83 – содержание Fe в окисленных окатышах; 0,95 – степень металлизации.

Потребовалось углерода: 67,83 · 0,95 (12/56) = 13,81 кг. Переведено кислорода в газовую фазу (убыль массы): 32,22 – 13,81 = 18,41 кг.

3. Итого образовалось CO: 13,18 + 25,78 = 38,96 м^3. Потребовалось углерода: 7,06 + 13,81 = 20,87 кг. Переведено кислорода в газовую фазу (общая убыль массы): 9,41 + 18,41 = 27,82 кг.

4. Железа в виде FeO:железа металлического получено – 67,83·0,95 = = 64,44 кг; железа двухвалентного осталось – 67,83 – 64,44 = 3,39 кг; количество FeO – 3,39 (72/56) = 4,36 кг.

5. Потерями массы при восстановлении фосфора и частичном удалении серы пренебрегаем.

6. Состав металлизованных окатышей:

$$Fe_{общ} = \frac{67,83}{(1-0,2782)} = \frac{67,83}{0,7218} = 93,87\%;$$

$$FeO = \frac{4,36}{0,7218} = 6,04\%.$$

$$Fe_{мет} = \frac{64,44}{0,7218} = 89,28\%;$$

$$SiO_2 = \frac{1,79}{0,7218} = 2,48\%;$$

$$Al_2O_3 = \frac{0,72}{0,7218} = 1,00\%;$$

$$CaO = \frac{0,31}{0,7218} = 0,43\%;$$

$$MgO = \frac{0,12}{0,7218} = 0,17\%;$$

$$TiO_2 = \frac{0,31}{0,7218} = 0,43\%;$$

$$MnO = \frac{0,11}{0,7218} = 0,15\%;$$

$$P = \frac{0,01 \cdot 62}{0,7218 \cdot 142} = 0,006\%;$$

$$S = \frac{0,01}{0,7218} \cdot 0,7 = 0,004\%.$$

С учетом содержания углерода в металлизованном продукте, равном 1,85%, окончательный состав металлизованных окатышей:

$$Fe_{общ} = 93,97 \cdot 0,9815 = 92,23;$$

$$FeO = 6,04 \cdot 0,9815 = 5,93;$$

$$Fe_{мет} = 89,28 \cdot 0,9815 = 87,63;$$

$$SiO_2 = 2,48 \cdot 0,9815 = 2,43;$$

$$Al_2O_3 = 1,00 \cdot 0,9815 = 0,98;$$

$CaO = 0,43 \cdot 0,9815 = 0,42;$

$MgO = 0,17 \cdot 0,9815 = 0,17;$

$TiO_2 = 0,43 \cdot 0,9815 = 0,42;$

$MnO = 0,15 \cdot 0,9815 = 0,15;$

$P = 0,006 \cdot 0,9815 = 0,006;$

$S = 0,004 \cdot 0,9815 = 0,004;$

$C = 1,85.$

Состав и выход газов, образовавшихся при восстановлении и при их дожигании

1. При восстановлении образовалось CO: 16,47 + 32,22= 48,69 кг CO или 48,69 (22,4/28) = 38,96 м^3.

2. По реакции $CO + 1/2O_2 = CO_2$ + 2417 ккал/кг CO образуется 48,69 (44/28) = 76,5 кг CO_2 или 38,96 м^3.

3. На дожигание CO требуется кислорода: 48,69 (16/28) = 27,82 кг O_2 или 27,82 (22,4/32) = 19,47 м^3.

При коэффициенте избытка воздуха $\alpha = 1,2$, необходимого для реализации процесса горения, 27,82·1,2 = 33,38 кг O_2 или 33,38 (22,4/32) = 23,37 м^3.

В дымовые газы перейдет кислорода: 33,38 – 27,82 = 5,56 кг O_2 или 5,56 (22,4/32) = 3,89 м^3.

4. В дымовые газы перейдет азота: 19,47 (47/21)= 73,28 м^3 или 73,28 (28/22,4) = 91,60 кг. При α =1,2 соответственно 73,28 · 1,2 = 87,94 м^3 или 91,60·1,2 =109,92 кг.

5. Всего потребуется на дожигание воздуха: при α = 1 – 27,82 + 91,60 = 119,42 кг или 92,75 м^3; при α = 1,2 – 33,38 + 109,92 = 143,30 кг или 111,31 м^3.

Расход углерода на восстановление и науглероживание железа

1. На восстановление оксидов железа расходуется: 7,06 + 13,81 = = 20,87кг.

2. Расход окисленных окатышей на 1 кг металлизованного продукта: (92,09/67,83)·100 = 1,3577 кг.

3. Расход углерода на науглероживание: 1,85/1,3577 = 1,36/100 кг окисленных окатышей.

4. С дымовыми газами выносится от 1 до 2% сухого угля; принимаем вынос углерода 0,4 кг/100 кг окатышей.

5. Израсходовано всего углерода: 20,87 + 1,36 + 0,4 = 22,63 кг.

6. Израсходовано сухого угля:

$$\frac{22{,}63}{C^{\text{нел}}} = \frac{27{,}63}{100 - V^c - A^c} = \frac{22{,}63}{100 - 35{,}68 - 9{,}5} =$$

$$= \frac{22{,}63}{0{,}5482} = 41{,}28 \text{ кг.}$$

С целью обеспечения полного протекания процессов восстановления необходим избыток топлива в шихте от 1 до 2%, принимаем избыток топлива 0,5 кг. Этот избыток топлива дожигается вместе с топливом, подаваемым на фурмы, расчет его горения будет проведен совместно, тогда расход сухого угля, подаваемого в шихту, составит: 41,28 + 0,5 = 41,78 кг.

Состав и выход продуктов сгорания летучих, содержащихся в угле шихты

1. Количество летучих веществ: 41,28 · 0,3568 = 14,73 кг.

2. Количество компонентов летучих веществ. Состав летучих определяют из анализа соответствующих топлив. Принят следующий состав летучих: 24% CO_2, 68% CO,1% CH_4, 4% H_2, 3% N_2.

Тогда выход отдельных компонентов составит:

CO_2 – 14,73 · 0,24 = 3,53 кг;

CO – 14,73 · 0,68 = 10,02 кг;

CH_4 – 14,73·0,01 = 0,15 кг;

H_2 – 14,73 · 0,04 = 0,59 кг;

N_2 – 14,73 · 0,03 = 0,44 кг.

3. Выход продуктов сгорания летучих веществ. Реакции сгорания летучих:

$CO + 1/2O_2 = CO_2$ + 2417 ккал/кг;

$H_2 + 1/2O_2 = H_2O$ + 28905 ккал/кг;

$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$ + 12011 ккал/кг;

$CO_2(CO)$ = 10,02 (44/28) = 15,75 кг или 8,02 м^3;

$H_2O_{(H_2)}$ = 0,59 (18/2) = 5,31 или 6,60 м^3;

$H_2O_{(CH_4)}$ = 0,15 (36/16) = 0,34 или 0,42 $м^3$;

$CO_{2(CH_4)}$ = 0,15 (44/16) = 0,41 кг или 0,21 $м^3$.

4. При этом потребуется кислорода при $\alpha = 1,0$ на дожигание летучих угля при горении

CO – 10,02 (16/28) = 5,72 кг;

CH_4 – 0,15 (56/16) = 0,51 кг;

H_2 – 0,59 (16/2) = 4,71 кг.

Итого: 10,94 кг или 7,663 $м^3$.

При $\alpha = 1,2$ потребуется кислорода 13,137 кг или 9,195 $м^3$. Перейдет кислорода в дымовые газы: 2,189 кг или 1,532 $м^3$.

Перейдет азота в дымовые газы при $\alpha = 1,0$: 7,663 (79/21) = 28,829 $м^3$ или 36,037 кг; при α =1,2 – 43,244 кг или 33,445 $м^3$.

Количество воздуха при $\alpha = 1,0$, необходимое для сгорания летучих, составит 46,985 кг; при $\alpha = 1,2$ – 56,382 кг или 43,605 $м^3$.

Состав и выход продуктов сгорания серы угля, подаваемого в шихту

1. Содержание серы угля, подаваемого в шихту, составляет 0,8%, что в пересчете на 100 кг окисленных окатышей составит: 41,28·0,008 = = 0,33 кг.

2. Сера выгорает по реакции $S + O_2 = SO_2$ + 2181 ккал/кг. При этом образуется сернистого газа: 0,334(64/32) = 0,668 кг или 0,233 $м^3$.

3. Для сжигания серы при $\alpha = 1,0$ потребуется кислорода: 0,334 × (32/32) = 0,334 кг или 0,233 $м^3$; при $\alpha = 1,2$ – 0,400 кг или 0,279 $м^3$.

Перейдет кислорода в дымовые газы 0,066 кг или 0,046 $м^3$.

Количество азота, перешедшего в дымовые газы при $\alpha = 1,0$, составит: 0,233 (79/21) = 0,879 $м^3$ или 1,099 кг; при $\alpha = 1,2$ – 1,054 $м^3$ или 1,318 кг.

Для сжигания серы угля, подаваемого в шихту, при $\alpha = 1,0$ потребуется воздуха 1,433 кг или 1,003 $м^3$; при $\alpha = 1,2$ соответственно 1,719 кг или 1,203 $м^3$.

Расход тепла на 100 кг окисленных окатышей

1. Нагрев окатышей до температуры 1130 °C:

$$Q_1 = 73,54C_1(1130 - 500) = 73,54 \cdot 0,24 \cdot 630 =$$

$$= 11144 \text{ ккал } (46752 \text{ кДж}),$$

где C_1 – средняя теплоемкость окатышей в интервале 500–1130 °C; C_1 = 0,240 ккал/(кг · °C).

2. Нагрев угля до температуры от 20 до 300 °С и испарение влаги угля:

$$Q_2 = 47{,}48C_2(300 - 20) + 47{,}48\,(W_р/100)q_{исп} =$$

$$= 47{,}48 \cdot 0{,}36 \cdot 220 + 47{,}48 \cdot 0{,}12 \cdot 539 =$$

$$= 7857 \text{ ккал (32897 кДж)},$$

где $q_{исп}$ – количество тепла, затраченное на испарение 1 кг влаги, 539 ккал/кг; C_2 – средняя теплоемкость бурого угля в интервале 20–300 °С, которую находим по формуле

$$C_2 = 0{,}01W_р + 0{,}01C_р(100 - W_р) =$$

$$= 0{,}01 \cdot 12 + 0{,}01 \cdot 0{,}27\,(100 - 12) = 0{,}36 \text{ ккал/(кг·°С)};$$

При испарении влаги угля в отходящие газы уходит влаги: 47,48(12/100) = 5,7 кг H_20 или 5,7 (22,4/18)= 7,1 $м^3$.

3. Нагрев угля от 300 до 1130 °С.

Поскольку к разгрузочному концу печи доходит незначительное количество несгоревшего и непрореагировавшего угля, то долю угля принимаем равной 50%, тогда

$$Q_3 = 0{,}5 \cdot 47{,}48\frac{100 - W_р}{100} - \frac{100 - A^c}{100}C_C(1130 - 300) =$$
$$= 0{,}5 \cdot 47{,}48 \cdot 0{,}88 \cdot 0{,}906 \cdot 0{,}27 \cdot 830 = 4288 \text{ ккал (17953 кДж)},$$

где $C_с$ – теплоемкость углерода в интервале 300–1130 °С, $C_с$ = 0,27 ккал/(кг·°С).

4. Нагрев золы угля от 300 до 1130 °С:

$$Q_4 = 47{,}48\frac{A^c}{100}C_{золы}(1130 - 300) =$$
$$= 70 \cdot 0{,}6783 \cdot 0{,}0905 \cdot 0{,}215 \cdot 830 = 766{,}8 \text{ ккал (3210,6 кДж)},$$

где $C_{золы}$ – теплоемкость золы в интервале 300–1130 °С, $C_{золы}$ = = 0,215 ккал/(кг · °С).

5. Нагрев известняка до температуры от 20 до 1130 °С и его разложение:

$$Q_5 = 2{,}71C_4(900 - 20) + \frac{\text{п.п.п.}}{100}q_{дис} + \frac{100 - \text{п.п.п.}}{100}C_5 \times$$
$$\times(1130 - 900) = 2{,}71 \cdot 0{,}25 \cdot 880 + 0{,}4321 \cdot 622 +$$
$$+ 0{,}5679 \cdot 0{,}214 \cdot 230 = 1401 \text{ ккал (5865 кДж)},$$

где C_4 – теплоемкость известняка в интервале 20–900 °С, C_4 = 0,25 ккал/(кг · °С); C_5 – теплоемкость извести в интервале 900–1130 °С, C_5 = 0,27 ккал/(кг · °С); $q_{дис}$ – находимое тепло для разложения известняка по реакции $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$, $q_{дис}$ = 622 ккал/кг.

При этом выделяется углекислого газа: 4·0,6783 (44/100) = 1,2 кг или 1,2·22,4/44 = 0,6 м^3.

Итого на нагрев шихтовых материалов потребуется:

$$Q_г = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 = 11144 + 7857 + 4288 +$$

$$+ 766,8 + 1401 = 25507 \text{ ккал } (105797 \text{ кДж}).$$

6. Восстановление оксидов железа:

по реакции $Fe_2O_3 + C = 2FeO + CO$ – 356 ккал/кг Fe:

$$67,83 \cdot 356 = 24147 \text{ ккал } (101015 \text{ кДж});$$

по реакции $FeO + C = FeO + CO$ – 649 ккал/кг:

$$0,95 \cdot 67,82 \cdot 649 = 41820 \text{ ккал } (175100 \text{ кДж}).$$

Итого на восстановление оксидов железа требуется тепла:

$$Q_6 = 24147 + 41820 = 65967 \text{ ккал } (9276203 \text{ кДж}).$$

7. Механический недожог.

За счет науглероживания металлизованных окатышей углеродом топлива: Q_7 = 1,36·8000 = 10880 ккал (45554 кДж), где 8000 ккал/кг – теплотворная способность углерода, равная теплотворной способности кокса. При этом израсходуется углерода топлива 1,36 кг.

8. Механический недожог. За счет выноса углерода топлива с пылью:

$$Q_8 = 0,4 \cdot 8000 = 3200 \text{ ккал } (13398 \text{ кДж}).$$

9. Потери тепла с охлаждаемой водой принимаются, исходя из практических данных, равными 400000 ккал/т Fe, тогда на 100 кг окисленных окатышей потери с охлаждающей водой составят:

$$Q_9 = 0,6783 \cdot 40000 = 27132 \text{ ккал } (113602 \text{ кДж}).$$

10. Потери тепла корпусом печи:

$$Q_{10} = 1,25 \cdot 100 \frac{f(3,5 + 0,0062 t_п)(t_п - t_в)}{G} =$$

$$= 1,25 \cdot 100 \frac{2198(3,5 + 0,0062 \cdot 100)(100 - 20)}{75000} =$$

$$= 1207 \text{ ккал } (5556 \text{ кДж}),$$

где f – площадь поверхности печи, если ее длина 100 м, диаметр 3,5 м; $t_п$ – температура поверхности печи, 100 °С; $t_в$ – температура окружающего воздуха, 20 °С; G – производительность печи, 75 т/ч.

11. Потери тепла с отходящими газами при 950 °С (влаги топлива, догорание летучих, догорание оксида углерода после восстановления, серы топлива):

диоксида углерода:

$$Q_{CO_2} = (76{,}51 + 15{,}737 + 0{,}405 + 1{,}2)\cdot 0{,}305\cdot 950 =$$

$$= 27193 \text{ ккал } (112403 \text{ кДж});$$

паров воды:

$$Q_{H_2O} = (5{,}302 + 0{,}303 + 5{,}7)\cdot 0{,}585\cdot 950 =$$

$$= 6282 \text{ ккал } (26305 \text{ кДж});$$

диоксида серы:

$$Q_{SO_2} = 0{,}668\cdot 206\cdot 950 = 130 \text{ ккал } (544 \text{ кДж});$$

азота воздуха:

$$Q_{N_2} = (109{,}8 + 44{,}244 + 1{,}318 + 0{,}441)\cdot 0{,}284\cdot 950 =$$

$$= 42035 \text{ ккал } (176003 \text{ кДж});$$

кислорода воздуха:

$$Q_{O_2} = (5{,}564 + 2{,}189 + 0{,}064)\cdot 0{,}266\cdot 950 =$$

$$= 1975 \text{ ккал } (8270 \text{ кДж}).$$

Итого с уходящими газами: Q_{11} = 77615 ккал (323516 кДж).

12. Потери тепла с уходящими газами при сгорании топлива на фурмах и избытка восстановителя, подаваемого в шихту:

$$Q_{12} = 2710{,}4(0{,}5 + B) = 2710{,}4B + 1355 \text{ ккал};$$

$$Q_{12} = 2710{,}4\cdot 10{,}45 + 1355 = 31033 \text{ ккал } (129938 \text{ кДж}).$$

Итого расход тепла во вращающейся печи:

$$Q_{расх} = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_6 + Q_7 + Q_8 + Q_9 + Q_{10} + Q_{11} + Q_{12} = 11144 + 7857 + 4288 + 766{,}8 + 1401 + 65967 + 10880 + 3200 + 27132 + 1207 + 77615 + 2710{,}4\,B + 1355 = 212871 + 2710{,}4\,B.$$

Таблица 4.25

Тепловой баланс трубчатой вращающейся печи (на 100 кг окисленных окатышей)

Приход тепла	ккал/(кДж)/%	Расход тепла	ккал/(кДж)/%
Догорание от восстановления оксидов	117737(492965)/48,85	Тепло на нагрев шихты	25507/(105797)/10,42
Дожигание летучих топлива шихты	42996(180024)/17,74	Тепло на восстановление окислов железа	65967(276203)/27,22
Тепло от сжигания избытка восстановителя и топлива на фурмах	65360(273662)/27,12	Механический недожог	14080(58952)/5,82
Тепло, вносимое шихтой	12939(54175)/5,36	Потери с охлаждающей водой	27132(113601)/11,19
Тепло, вносимое дутьем	1469(6150)/0,60	Потери печи в окружающую среду	1207(5053)/0,49
Тепло от выгорания серы угля	728(3048)/0,30	Потери с уходящими дымовыми газами	108648(454909)/44,83
Итого	241229(1010025)/100	Итого	242541(1015519)/100

Примечание. Невязка баланса составляет ~ 0,5%. Числитель – ккал(кДж), знаменатель – %.

Приход тепла на 100 кг окисленных окатышей (табл. 4.25).

1.От догорания CO, выделившегося при восстановлении оксидов железа: $CO+1/2O_2 = CO_2 + 3022$ ккал/м^3;

$Q_1 = 38{,}96 \cdot 3022 = 117737$ ккал (492965 кДж).

2. Тепло от дожигания летучего топлива, подаваемого в шихту, за вычетом избытка топлива, сгораемого на фурмах:

$$Q'_{CO} = 10{,}015 \cdot 2417 = 24206 \text{ ккал (101135 кДж)};$$

$$Q'_{H_2} = 0{,}589 \cdot 28905 = 17025 \text{ ккал (72283 кДж)};$$

$$Q'_{CH_4} = 0{,}147 \cdot 12011 = 1765 \text{ ккал (7392 кДж)}.$$

Итого: $Q'_2 = 42996$ ккал (180024 кДж).

3. Тепло от сжигания серы топлива, подаваемого в шихту:

$$Q'_3 = (0{,}334 - 0{,}5 \cdot 0{,}007) \cdot 2181 = 728 \text{ ккал (3048 кДж)}.$$

4. Тепло, вносимое шихтой (окатыши, известняк, уголь):

$$Q'_4 = 100{\cdot}0{,}25{\cdot}500 + 4{\cdot}0{,}25{\cdot}20 + (47{,}48 + B){\cdot}0{,}36{\cdot}20 =$$

$$= 12500 + 20 + 341 + 7{,}25 = 12861 + 7{,}2 \text{ ккал}.$$

5. Тепло, вносимое дутьем воздуха:

$$Q'_5 = (143{,}184 + 56{,}382 + 1{,}433)/1{,}293 +$$

$$+ 7{,}46{\cdot}(0{,}5 + B){\cdot}20{\cdot}0{,}31 = 986 + 46{,}255 \text{ ккал}.$$

6. Тепло от сжигания избытка восстановителя, подаваемого в шихту:

$$Q'_6 = 0{,}5{\cdot}5969 = 2984{,}5 \text{ ккал (12496 кДж)}.$$

7. Тепло от сжигания топлива на фурмах:

$$Q'_7 = B{\cdot}5669 = 59695 \text{ ккал}.$$

Итого приход тепла во вращающуюся печь составит:

$$Q_{\text{прих}} = Q'_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_6 + Q_7 =$$

$$= 117737 + 42996 + 728 + 12861 + 7{,}25 + 986 +$$

$$+ 42{,}255 + 2984 + 59695 = 178274 + 6022{,}55.$$

Определение расхода топлива на фурмах

Количество топлива B, сжигаемого на фурмах, определяется из уравнения теплового баланса $Q_{\text{прих}} = Q_{\text{расх}}$:

$$178274 + 6022{,}5B = 212871 + 27105B;$$

$$B = 34597/3312{,}5 = 10{,}45 \text{ кг}.$$

Расчет горения топлива

В качестве топлива в трубчатой печи используется сухой ирша-бородинский бурый уголь с влажностью 1%. На рабочую массу $W^p = 1{,}0\%$.

$$A^p = 9{,}5\frac{100-1}{100} = 9{,}41\%;$$

$$C^p = 71{,}0\frac{100-9{,}41-1{,}0}{100} = 63{,}62\%;$$

$H^p = 5,0 \cdot 0,8959 = 4,48\%$;

$O^p = 22,1 \cdot 0,8959 = 19,80\%$;

$N^p = 1,0 \cdot 0,8959 = 0,9\%$;

$S^p = 0,79\%$.

Количество кислорода на горение топлива:

$$V_{O_2} = 0,01[1,867 \cdot C^p + 5,6H^p + 0,7(S^p - O^p)] =$$

$$= 0,01[1,867 \cdot 63,62 + 5,6 \cdot 4,48 + 0,7(0,79 - 19,80)] =$$

$$= 0,01(118,77 + 25,09 - 13,31) = 1,305 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

При сжигании угля в обычном воздухе при $\alpha = 1,2$ расход сухого воздуха: $V_в = \alpha(1 + 3,762)V_{O_2} = 1,2 \cdot 4,762 \cdot 1,305 = 7,46$ м^3.

Объемы компонентов продуктов сгорания:

$$V_{CO_2} = 0,01 \cdot 1,867C^p = 0,01 \cdot 1,867 \cdot 63,62 = 1,187 \text{ м}^3/\text{кг};$$

$$V_{SO_2} = 0,01 \cdot 0,7S^p = 0,01 \cdot 0,7 \cdot 0,79 = 0,006 \text{ м}^3/\text{кг};$$

$$V_{H_2O} = 0,01(11,2H^p + 1,24W^p) =$$

$$= 0,01(11,2 \cdot 4,48 + 1,24 \cdot 1,0) = 0,514 \text{ м}^3/\text{кг};$$

$$V'_{O_2} = (1 - \alpha)V_{O_2} = (1,2 - 1)1,305 = 0,261 \text{ м}^3/\text{кг};$$

$$V_{N_2} = 0,008N^p + \alpha 3,762V_{O_2} = 0,008 \cdot 0,9 + 1,2 \cdot 3,762 \cdot 1,305 =$$

$$= 5,898 \text{ м}^3/\text{кг};$$

$$\Sigma V_{п.с} = V_{RO_2} + V_{SO_2} + V_{H_2O} + V'_{O_2} + V_{N_2} =$$

$$= 1,187 + 0,006 + 0,514 + 0,26 + 5,898 = 7,865 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Состав продуктов сгорания, %:

$CO_2 - (V_{CO_2}/V_{п.с}) \cdot 100 = 1,187/(7,865 \cdot 100) = 15,09$;

$H_2O - (V_{H_2O}/V_{п.с}) \cdot 100 = 0,514/(7,865 \cdot 100) = 6,53$;

$SO_2 - (V_{SO_2}/V_{п.с}) \cdot 100 = 0,006/(7,865 \cdot 100) = 0,07$;

$O_2 - (V_{O_2}/V_{п.с}) \cdot 100 = 0,26/(7,865 \cdot 100) = 3,30$;

$N_2 - (V_{N_2}/V_{п.с}) \cdot 100 = 5,898/(7,865 \cdot 100) = 74,99$.

Материальный баланс

Поступило в печь:		Получено:	
Уголь	1,0 кг	CO_2	1,964·1,187 = 2,331 кг
Воздух	1,293·7,460 = 9,645 кг	SO_2	2,857·0,006 = 0,017 кг
		H_2O	0,804·0,514 = 0,413 кг
Итого	10,645 кг	O_2	1,428·0,26 = 0,371 кг
		N_2	1,25·5,898 = 7,372 кг
		Всего	10,504 кг
		Золы	0,0941 кг
		Итого	10,598 кг

Невязка баланса: 10,645 – 10,598 = 0,047 кг, что приемлемо для подобных расчетов.

Плотность каждого компонента продуктов сгорания определили, разделив молекулярную массу на объем, который занимает 1 моль компонента (22,4 м^3). Плотность продуктов сгорания ρ можно найти, разделив их массу на объем, т. е. ρ = 10,504/7,865 = 1,335 кг/м^3.

Низшая теплота сгорания угля определяется по формуле Менделеева:

$$Q^p_н = 339{,}1C^p + 1256H^p - 108{,}9(O^p - S^p) -$$

$$- 25(W^p + H^p) = 339{,}1 \cdot 63{,}62 + 1256 \cdot 4{,}48 -$$

$$- 108{,}9(19{,}8 - 0{,}79) - 25(1 + 4{,}48) =$$

$$= 21573{,}5 + 5626{,}8 - 2070{,}1 - 137 =$$

$$= 24003{,}2 \text{ кДж/кг или } 5969 \text{ ккал/кг.}$$

Теплосодержание продуктов сгорания при 950 °С составит:

CO_2 – 1,187·0,522·950 = 588,6 ккал/м^3;

SO_2 – 0,006·0,531·950 = 3,0 ккал/м^3;

H_2O – 0,514·0,408·950 = 192,2 ккал/м^3;

O_2 – 0,216·0,351·950 = 72,0 ккал/м^3;

N_2 – 5,898·0,331·950 = 1854,6 ккал/м^3.

Итого: 2710,4 ккал/м^3.

Количество дымовых газов, образующихся при сгорании избытка восстановителя и топлива, подаваемого на фурмы, и количество воздуха, требуемого для его горения:

CO_2 = 1,187(10,45 + 0,5) = 12,977 м^3 (25,531 кг);

H_2O = 0,514(10,45 + 0,5) = 5,628 м^3 (4,522 кг);

SO_2 = 0,006(10,45 + 0,5) = 0,065 м^3 (0,187 кг);

O_2 = 0,261(10,45 + 0,5) = 2,857 м^3 (4,082 кг);

N_2 = 5,898(10,45 + 0,5) = 64,583 м^3 (80,728 кг).

Итого: 86,11 м^3 (115,050 кг).

Количество воздуха для сжигания избытка восстановителя и топлива, подаваемого на фурмы:

7,46(10,45 + 0,5) = 81,687 м^3 или 105,621 кг.

Состав газообразных продуктов, отходящих из вращающейся печи:

CO_2 = 76,51 + 15,737 + 0,405 + 1,2 + 25,531 = 119,383 кг (31,05%);

H_2O = 5,302 + 0,303 + 5,7 + 4,522 = 15,827 кг (4,11%);

SO_2 = 0,668 + 0,187 = 0,855 кг (0,22%);

O_2 = 5,564 + 2,189 + 0,064 + 4,082 = 11,899 кг (3,09%);

N_2 = 109,8 + 44,244 + 1,318 + 0,441 + 80,728 = 236,431 кг (61,53%).

Итого: 384,495 кг (100%).

Материальный баланс процесса приведен в табл. 4.26.

Максимальное распространение за рубежом получили способы СЛ–РН и Крупп, в нашей стране технология металлизации железорудного сырья во вращающейся печи разработана на заводе «Сибэлектросталь». На рис. 4.48 показана схема процесса СЛ–РН (SL/RN).

Процесс SL/RN (разработан фирмой "Lurgi") осуществляется в комбинированной установке, включающей два агрегата, – вращающуюся трубчатую печь и вращающийся трубчатый холодильник.

Вместе с железорудным сырьем во вращающуюся печь загружают уголь и известняк или доломит (в качестве десульфуратора). Степень заполнения рабочего пространства печи шихтой составляет 10–20%. Количество восстановителя более чем вдвое превышает стехиометрически необходимое для восстановления оксидов железа. Избыток вос-

Таблица 4.26

Материальный баланс вращающейся трубчатой печи (на 100% окисленных окатышей)

Приход материалов	кг/%	Расход материалов	кг/%
Поступило:		Получено металлизованных окатышей	73,54/15,8
окисленных окатышей	100/21,4		
известняка	2,71/0,6	Выход из печи:	
восстановителя в шихту	47,48/10,2	известь, зола, уголь	7,33/1,6
		дымовые газы	384,50/82,6
топлива на фурмах	10,45/2,2		
воздуха	306,90/65,2	Итого	465,40/100
Итого	467,54/100		

Примечание. Невязка баланса составляет ~ 0,4%. Числитель – кг, знаменатель – %.

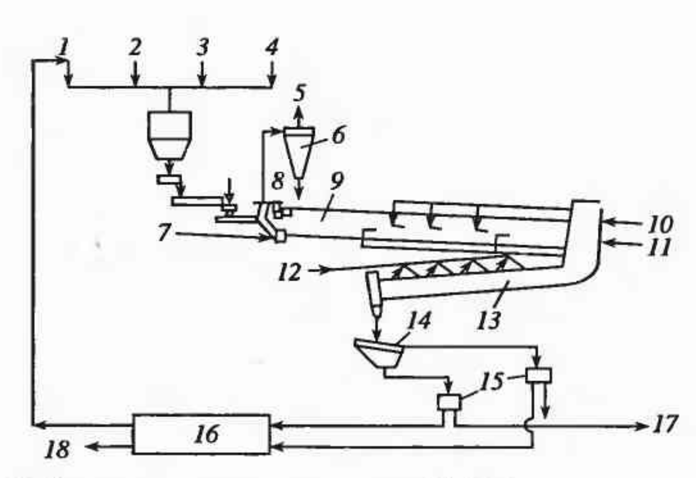


Рис. 4.48. Технологическая схема процесса SL/RN:

1 – оборотный уголь; *2* – руда; *3* – известняк; *4* – уголь; *5* – дымовые газы; *6* – газоочистка; *7* – воздух; *8* – пыль; *9* – вращающаяся печь; *10* – природный газ или мазут; *11* – воздух; *12* – вода; *13* – холодильник; *14* – грохот; *15* – магнитный сепаратор; *16* – грохот и воздушный сепаратор; *17* – ГЖ; *18* – хвосты в отвал

становителя используется в качестве топлива (25–30% от всего углерода), а также предохраняет получаемое ГЖ при разгрузке от окисления. Для обеспечения процесса теплом во вращающейся печи используются расположенные в разгрузочном конце и на корпусе печи горелки,

отапливаемые газообразным, жидким или пылеугольным топливом, которое сжигается с недостатком воздуха. Для дожигания CO и регулирования температуры в рабочем пространстве печи по ее длине через фурмы, расположенные на корпусе печи, вдувается воздух. В зависимости от состава используемых железорудных материалов шихту в печи нагревают до температуры 1000 1100 °С. Выход газа во вращающихся печах составляет 3000–3500 $м^3$/т ГЖ, а температура продукта на выходе из печи 800–1000 °С. Для снижения расхода топлива на процесс тепло отходящих газов используют для подогрева железорудной части шихты на конвейерных машинах или в шахтных подогревателях.

Процессы получения ГЖ во вращающихся печах, подобные процессу SL/RN, также широко распространены и используются в ряде стран: JINDAL (Индия, ЮАР, Китай), DRC (ЮАР, Китай), CODIR (ЮАР, Индия), SILL (Индия, Перу,) JSIL (Индия), TISCO (Индия), DAV (ЮАР). В 2000 году этими процессами произведено около 2 млн т ГЖ, в том числе 1,17 млн т – процессом SL/RN.

Разновидностью процессов получения ГЖ в трубчатых печах является комбинированный процесс Grate-Car, в котором использован успешно применяемый для обжига окатышей принцип агрегата «решетка – трубчатая печь». В этом процессе используются сырые рудоугольные окатыши, которые сначала сушатся и подогреваются на конвейерной машине отходящим газом из трубчатой печи, а затем восстанавливаются в трубчатой печи.

4.6. Получение губчатого железа в печах с вращающимся подом

Процессы получения ГЖ в камерных печах с вращающимся подом (ПВП), в которых в качестве восстановителя используется уголь, а в качестве исходных сырьевых материалов – мелкодисперсные металлургические отходы, мелкая железная руда или железорудный концентрат, начали разрабатываться в 1970-х годах. В первую очередь, разработку таких процессов стимулировали трудности утилизации на интегрированном металлургическом заводе цинксодержащих сталеплавильных шламов и пылей. По данным на 1999 год при суммарном годовом производстве стали в США 90,7 млн т выход металлургических отходов составил (млн т): доменные шламы – 0,943; кислородно-конвертерные – 1,33; электросталеплавильные – 0,77; отходы прокатного и литейного производств – 3,33. Усредненное для ряда металлургических заводов США содержание железа, углерода и цинка в мелкодисперсных металлургических отходах представлено в табл. 4.27.

Таблица 4.27

Усредненный химический состав металлургических отходов, %

Компонент	Колошниковая пыль	Доменный шлам	Пыль ККЦ	Шлам ККЦ	Прокатная окалина	Пыль ЭСПЦ
$Fe_{общ}$	25,0	25,0	54,0	54,0	72,0	31,0
Zn	0,2	0,2	8,0	11,0	0,1	21,0
C	38,0	30,0	0,2	1,8	0,2	1,5

В этих процессах композитные (рудоугольные) окатыши или неокускованные железосодержащие и углеродсодержащие материалы тонким слоем (15–40 мм) загружаются на вращающийся под камерной печи и быстро нагреваются до 1250–1350 °С. Благодаря высокой удельной поверхности контактов между частицами, содержащими углерод и оксиды железа, и высокой температуре восстановление железа из оксидов завершается за время одного оборота пода печи (6–12 мин). ГЖ непрерывно разгружается из печи при температуре около 1000 °С и затем либо охлаждается, либо брикетируется, либо горячим используется для выплавки чугуна. Недостатками процессов являются низкая производительность из-за ограничений по теплопередаче и повышенное содержание пустой породы и серы (в зависимости от вида используемого углеродсодержащего материала) в получаемых продуктах. Последнее обстоятельство делает неэффективным использование этих продуктов в качестве компонентов металлошихты при выплавке стали. По этой причине развитие этой технологии привело к созданию комбинированных процессов, завершающихся выплавкой в электропечах чугуна из ГЖ, полученного в ПВП. Разработанные различными фирмами и опробованные на пилотных установках процессы с описанной технологией отличаются, в основном, видом используемых шихтовых материалов и типом применяемых печей.

4.6.1. Процесс Inmetco

Процесс Inmetco разработан фирмой «International Nickel Company» (INCO) в 1970 году для утилизации различных металлургических отходов, содержащих в основном железо, никель и хром. После успешных испытаний процесса на пилотной установке фирмы в Порт-Колборне (Канада) был построен промышленный агрегат в Элвуд-Сити (Пенсильвания, США), который начал функционировать в 1978 году. В качестве исходных сырьевых материалов использовались отходы производства нержавеющей стали, травильные шламы и растворы, заводские шламы, отработанные катализаторы. Производи-

тельность промышленного агрегата – 45000 т отходов в год (или 20000 т легированного чугуна). Кроме того, побочными продуктами являлись улавливаемые в виде тонкой пыли оксиды цинка и свинца, которые продавались производителям цинка и свинца в качестве концентратов в количестве около 2000 т в год. В камерной печи эти металлы восстанавливаются и испаряются, их пары окисляются отходящими газами и образовавшиеся оксиды улавливаются газоочисткой. В связи с тем что процесс восстановления осуществляется в неподвижном слое окатышей, выделение пыли из слоя незначительно и пыль газоочистки представляет собой концентрат оксидов цинка и свинца. С момента пуска в течение 20 лет на промышленной установке в Элвуд-Сити переработано в ценные легирующие сплавы около 800000 различных мелкодисперсных отходов.

4.6.2. Процесс DRylron

Специфической особенностью процесса DRylron является лишь способ окускования мелкодисперсных шихтовых материалов в рудоугольные брикеты. Технологическая схема процесса DRylron (рис. 4.49) включает следующие основные операции: приемка шихто-

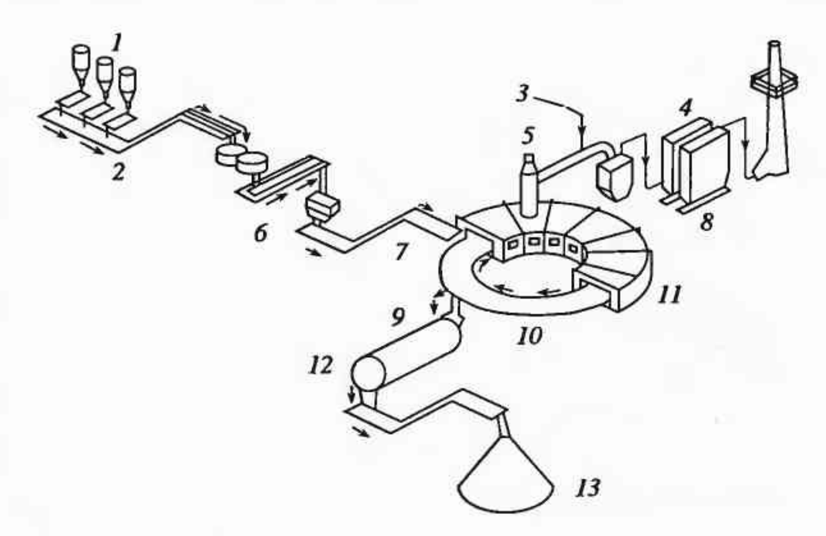


Рис. 4.49. Схема цепи агрегатов цеха утилизации металлургических отходов процессом DryIron:

1 – бункера шихтовых материалов и топлива; *2* – смеситель; *3* – вентилятор для подачи воздуха горения; *4* – теплообменник; *5* – камера для дожигания отходящих газов; *6* – брикет-пресс; *7* – питатель; *8* – рукавные фильтры; *9* – разгрузочный скребок; *10* – вращающийся под; *11* – ПВП; *12* – охладитель ГЖ; *13* – склад ГЖ

Таблица 4.28

Химический состав, % по массе, уловленной пыли в процессе Drylron

Компонент	Брикеты А	Брикеты Б
Zn	63,7	60,4
Pb	0,53	1,0
Cd	0,15	0,2
K	2,3	4,7
Na	2,4	1,5
Fe	0,4	0,8
Ca	0,11	0,4
Si	0,2	0,4
F	0,2	0,7
Cl	5,6	5,7

вых материалов, сушка (при необходимости), измельчение, складирование, усреднение, смешивание, брикетирование, получение ГЖ, его охлаждение и складирование. В зависимости от конкретного металлургического завода возможны изменения в технологической схеме в части подготовки шихтовых материалов и обработки получаемого горячего ГЖ.

Получение ГЖ происходит в ПВП при температуре 1150–1370 °С за короткое время (10 мин) пребывания брикетов в печи, которые загружаются на под печи слоем толщиной в один брикет. Давление в печи поддерживается слегка ниже атмосферного, что предотвращает выбросы газа, а подсос воздуха в печь исключен благодаря эффективной системе уплотнения (водяной затвор). Отсутствие сильных газовых потоков в рабочем пространстве печи и неподвижный слой брикетов на движущемся поду обеспечивает минимальное пылеобразование и минимальный вынос пыли с отходящими газами.

Присутствующие в металлургических отходах Zn, Pb, Cd, K, Na в температурных условиях ПВП являются летучими или образуют летучие соединения. Летучими являются также хлориды и фториды. Возгоны удаляются вместе с отходящими газами и улавливаются в системе газоочистки. При практическом отсутствии в улавливаемой пыли частиц металлургических отходов она состоит преимущественно из возгонов. В табл. 4.28 приведен элементный состав пыли, уловленной газоочисткой при переработке процессом DRylron пыли ЭСПЦ (брикеты А) и смеси металлургических отходов интегрированного завода (брикеты Б).

Типичный состав брикетов из смеси мелкодисперсных отходов интегрированного металлургического завода и получаемого из них ГЖ приведен в табл. 4.29.

Таблица 4.29

Химический состав, % по массе, сырых брикетов Б и полученного их них ГЖ

Компонент	Брикеты Б	ГЖ
$Fe_{общ}$	50,54	80,82
$Fe_{мет}$	1,01	77,0
C	14,84	1,94
ZnO	1,63	0,1
PbO	0,11	< 0,004
K	0,56	0,24
Na	0,15	0,16
Cl	0,41	< 0,0036
S	0,21	0,32
SiO_2	2,9	4,76
Al_2O_3	1,24	2,02
CaO	3,59	5,89
MgO	0,85	1,43
Mn	0,4	0,7
H_2O	3,95	–

В процессе DRyIron за время пребывания в ПВП брикеты теряют 40% массы. При этом степень металлизации железа в получаемом ГЖ составляет 90%, а степень удаления возгоняемых элементов составляет, %: 95 Zn, 99 Pb, 50 щелочных металлов, 90 хлоридов.

Заводы по переработке металлургических отходов по способу DRyIron построены металлургическими фирмами США и Японии: «AmerSteel» в Джексоне, «Rouge Steel» в Дирборне и «Nippon Steel Corp.» в Хикаро (Япония). Завод в Джексоне перерабатывает всю пыль 4-х электросталеплавильных цехов. Все получаемое ГЖ используется в составе металлошихты электропечей, а улавливаемая пыль (цинковый концентрат) продается производителям цинка.

Завод в Дирборне рассчитан на переработку 300000 т металлургических отходов в год, из которых получают 196000 т ГЖ. Расход коксовой мелочи, используемой в качестве восстановителя в составе брикетов, составляет 50000 т в год.

Брикеты, имеющие размеры 38 × 19 × 12 мм, получают на двух брикет-прессах с общей номинальной производительностью 48 т/ч.

ПВП на этом заводе имеет диаметр 30 м с шириной пода 4,8 м. Для упрощения разгрузки горячего ГЖ ПВП установлена на отметке +18 м. ГЖ выгружается в специальные контейнеры, в которых транспортируется в кислородно-конвертерный цех в горячем виде для использования в составе металлошихты конвертеров. Состав ГЖ (степень металлиза-

ции 88–92%), получаемого на этом заводе, и состав цинкового концентрата (пыль газоочистки ПВП) следующие.

Химический состав ГЖ, получаемого из металлургических отходов:

Компонент ...	Fe	FeO	C	SiO	CaO	Al_2O_3	MgO	S	P_2O_5
Содержание, %...	75–78	5–7	5–8	4,8	4,5	1,4	1,7	0,2	0,1
Компонент: ...	MnO	TiO_2	Na_2O	K_2O	Zn	V_2O_5	Cu, Ni, Pb, Cd		
Содержание, %...	0,6	0,1	0,2	0,2	0,04	0,05	<0,01		

Состав пыли из системы газоочистки ПВП на заводе в Дирборне:

Компонент ...	Zn	Cl	Fe	K	Pb	C	S	
Содержание, %...	72,1	2,3	0,94	0,89	0,7	0,69	0,62	
Компонент ...	Na	Si	Al	P	Cr, Cu, Mg		Cd	Ca
Содержание, %...	0,35	0,1	0,05	0,03	0,02		0,01	<0,01

4.6.3. Процесс FASTMET

Процесс FASTMET разработан совместно фирмами «Kobe Steel» и «Midrex Direct Reduction corporation» как альтернатива существующим процессам получения ГЖ с использованием природного газа. Основные технические и технологические решения процесса базируются на решениях разработанного в 1965 году процесса Heat Fast. Этот процесс предназначался для получения частично металлизованных окатышей из рудоугольных окатышей.

Начиная с 1991 года процесс в течение нескольких лет отрабатывался на пилотной установке (диаметр печи с вращающимся подом 2,5 м) в техническом центре фирмы «Midrex» в США. В качестве исходных сырьевых материалов использовали железорудный концентрат, а в качестве восстановителя – измельченный уголь, коксовую мелочь или углеродсодержащие мелкодисперсные отходы. Из смеси указанных материалов с добавлением связующего делали окатыши, которые сырыми или после сушки загружали в печь с вращающимся подом слоем в 1–3 окатыша.

Камерную печь отапливали газообразным (природный или коксовый газ), жидким или пылеугольным топливом, которое сжигали в горелках, расположенных над подом печи. Дополнительное тепло в печи выделяется при дожигании CO – газообразного продукта реакций восстановления оксидов железа углеродом. Скорость вращения пода (время пребывания окатышей в печи от 6 до 12 мин) регулировали в зависимости от толщины слоя окатышей и других факторов. Несмотря на короткое время пребывания, оксиды железа рудоугольных окаты-

шей при температуре 1290–1345 °С в подовой печи на 85–95% восстанавливаются до железа, которое частично науглероживается с образованием Fe_3C.

В течение двух лет непрерывной работы на установке достигнута производительность 80–100 кг/м^2·ч при степени металлизации получаемого продукта 85–95%. Максимальная однородность по степени металлизации получаемых окатышей и максимальная производительность печи достигались при толщине слоя на поду не более 1–2 окатышей. В связи с высокой тепловой нагрузкой на под печи при тонком слое окатышей межремонтный срок работы печи определяется стойкостью огнеупорных материалов, из которых изготовлен под. Одновременно с отработкой технологии на установке в Какогаве испытывали различные огнеупорные материалы для пода печи. В 1996 году установка была укомплектована брикет-прессом для получения брикетов из горячих металлизованных окатышей, выгружаемых из печи.

При использовании в качестве исходных сырьевых материалов в процессе FASTMET колошниковой пыли доменных печей, цинксодержащих доменных и конвертерных шламов шихту для окатышей готовят, пропорционируя эти шламы с учетом содержания в них углерода и качества получаемого в процессе ГЖ. При лабораторных испытаниях путем обжига таких окатышей в трубчатой печи, позволяющей имитировать процесс FASTMET в печи с вращающимся подом, получили следующие результаты, (табл. 4.30).

Сжигание топлива в ПВП производится с избытком воздуха, в связи с чем отходящий из печи газ полностью окислен и содержит около 2% кислорода. Тепло отходящего газа используется для подогрева воздуха горения, подаваемого в горелки, а также для сушки окатышей или брикетов.

Использование газоочистки с рукавными фильтрами и низкий вынос пыли из камерной ПВП, обусловленный неподвижностью обрабатываемого слоя окатышей, обеспечивают при переработке цинксодер-

Таблица 4.30

Химический состав, % по массе, доменных и конвертерных шламов и получаемого губчатого железа

Материал	$Fe_{общ}$	FeO	C	S	Zn
Колошниковая пыль	40,1	19,2	31,0	0,42	0,01
Доменные шламы	33,0	10,6	31,4	0,49	0,14
Конвертерные шламы	63,2	64,4	0,74	0,10	0,43
Губчатое железо	70,5	67,2	1,13	0,35	0,004

Таблица 4.31

Химический состав пыли ДСП, угля, ГЖ и уловленной пыли FASTMET

Материал	$Fe_{общ}$	$Fe_{мет}$	C	ZnO	PbO
		Пыль ДСП + уголь			
Пыль ДСП	32,23	0,02	1,7	24,2	4,1
Уголь	0,45	0,00	74,0	0,00	0,00
ГЖ	58,09	52,28	2,02	2,18	0,00
Пыль FASTMET	0,05	0,04	0,0	74,33	13,26
		Пыль ДСП + кек фильтр-прессов ДП			
Пыль ДСП	32,23	0,02	1,7	24,2	4,1
Кек фильтр-прессов ДП	33,40	0,00	35,70	1,57	0,0
ГЖ	60,92	51,78	2,0	1,57	0,0

жащего сырья получение товарной концентрации цинка в улавливаемой пыли. Более 95% цинка и свинца, содержащегося в перерабатываемых шламах, возгоняются и улавливаются в виде оксидов рукавными фильтрами газоочистки. Металлизованные окатыши, полученные на установке в Какогаве с использованием доменных шламов и конвертерных шламов, имели соответственно прочность на раздавливание (кг/окатыш) 100–150 и 50–70 при выходе мелочи ГЖ не более 5% и при степени удаления цинка более 95%. Данная прочность вполне позволяет использовать металлизованные окатыши в качестве компонентов доменной шихты и металлошихты конвертера.

Более серьезную проблему представляет собой утилизация пыли электросталеплавильных печей, которая из-за высокой концентрации тяжелых металлов во многих странах относится к особо опасным веществам. Процесс FASTMET позволяет успешно утилизировать и эти пыли с улавливанием возгоняющихся оксидов цинка и свинца. В табл. 4.31 приведены результаты лабораторных имитаций процесса FASTMET при использовании пыли электросталеплавильных печей в качестве исходного сырья, а также смеси этой пыли и кека фильтр-прессов доменной газоочистки.

Промышленный завод по переработке металлургических отходов по технологии FASTMET производительностью 192000 т/год (по отходам) был построен вблизи металлургического завода Hirohata фирмы «Nippon Steel» (схема материальных потоков на заводе FASTMET показана на рис. 4.50, а упрощенная схема поперечного сечения и вид в плане кольцевой камерной ПВП показаны на рис. 4.51) и начал функционировать в марте 2000 года.

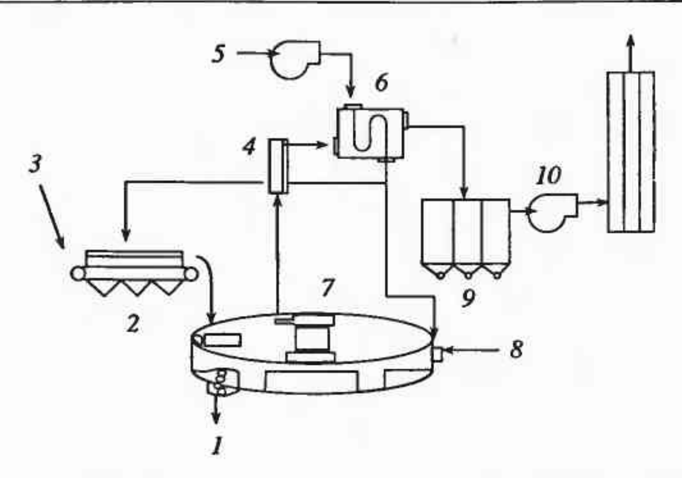


Рис. 4.50. Схема материальных потоков в промышленном цехе FASTMET:

1 – горячее ГЖ; *2* – конвейерная машина для сушки окатышей; *3* – рудоугольные окатыши из сталеплавильной пыли; *4* – охладитель газа; *5* – воздуходувная машина; *6* – подогреватель; *7* – ПВП; *8* – природный газ; *9* – рукавные фильтры; *10* – дымосос

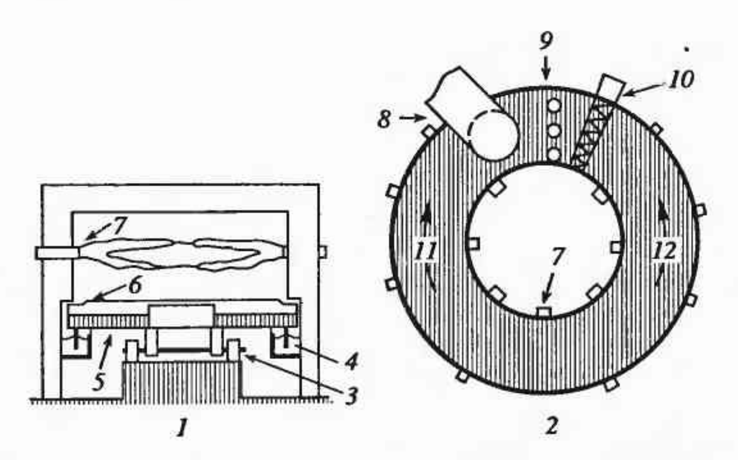


Рис. 4.51. Поперечное сечение и вид в плане ПВП:

1 – поперечное сечение; *2* – вид сверху; *3* – колеса; *4* – водяной затвор; *5* – под печи; *6* – слой брикетов; *7* – горелка; *8* – отсос отходящих газов; *9* – система загрузки; *10* – скребковая система выгрузки; *11* – направление потока газов; *12* – направление потока твердых материалов

Технология переработки мелкодисперсных отходов кислородно-конвертерного производства стали, содержащих оксиды железа и цинка, включает получение из этих отходов рудоугольных окатышей или брикетов и их металлизацию в ПВП (наружный диаметр печи 21,5 м, рабочая ширина пода 3,75 м). Получаемое ГЖ (степень металлизации

более 90%) используется в составе металлошихты в кислородно-конвертерном цехе металлургического завода Hirohata, на площадке которого построена фабрика для производства рудоугольных окатышей из пыли и шламов доменного и кислородно-конвертерного цехов. Сырые окатыши транспортируются на завод FASTMET грузовиками. После отсева мелочи на роликовых грохотах окатыши подсушиваются до влажности не более 0,5% и непрерывно загружаются в ПВП. По окружности ПВП имеется 6 температурных зон, горелки в которых отапливаются природным газом. Металлизованные окатыши перед выгрузкой из ПВП проходят под плитой-холодильником и выгружаются из печи водоохлаждаемыми скребками с температурой около 1000 °С в специальные контейнеры и транспортируются грузовиками в кислородно-конвертерный цех металлургического завода.

Сжигание топлива в горелках ПВП производится с избытком воздуха, в связи с чем отходящий из печи газ практически полностью окислен и содержит около 2% кислорода. Отходящий газ по футерованному газоотводу отводится из печи и поступает в первичный теплообменник рекуперативного типа, где нагревается воздух до 350 °С, используемый в горелках ПВП и в агрегате для сушки окатышей. С целью снижения температуры отходящего газа до наиболее приемлемого для рекуператора уровня (1000 °С), минимизации содержания оксидов азота и дожигания оставшихся горючих компонентов (H_2 и CO) газ в первичном охладителе разбавляется воздухом и охлаждается путем орошения водой. После рекуператора отходящий газ охлаждается орошением водой во вторичном охладителе до 120 °С и поступает в систему газоочистки (рукавные фильтры), где улавливается мелкодисперсная пыль, содержание цинка в которой (в виде оксида цинка) составляет 60–65%. Пыль продается производителям цинка в Японии по цене, составляющей примерно одну треть цены металлического цинка. Высокая температура в печи и длительное время пребывания газов в ней способствуют разложению диоксинов и фуранов, а быстрое охлаждение отходящих газов предотвращает их повторное образование. Отходящие газы после газоочистки выбрасываются в дымовую трубу эксгаустером, за счет чего в ПВП создается небольшое разряжение и предотвращаются выбросы газа из печи. Количество вредных примесей и пыли, выбрасываемых в атмосферу на заводе FASTMET, приведено в табл. 4.32.

С момента пуска в марте 2000 года цех за 5 месяцев вышел на уровень производительности 25 т/ч (более 90% проектной производительности). Удельная производительность ПВП составила 0,1 т/(м^2·ч) при средней степени металлизации ГЖ 91,9%, что хорошо согласуется с результатами испытаний процесса на демонстрационной установке в

Таблица 4.32

Количество вредных выбросов на заводе FASTMET

Вариант	NO_x, м³/ч	SO_x, м³/ч	Пыль, кг/ч	Диоксины, нг-TEQ/м³
Гарантированный	< 3,8	< 2,7	< 2,09	< 0,1
Обычный	< 1,98	< 1,98	< 0,12	< 0,1

Какогаве. Средняя степень удаления цинка составила 94%. Содержание цинка в пыли, улавливаемой рукавными фильтрами, составляет 63,4% (или 78,9% ZnO), что превосходит результаты, полученные на пилотной установке, где пробы пыли отбирались непосредственно из потока отходящего газа. Содержание железа в пыли рукавных фильтров не превышает 1%. За год непрерывной работы завода (с июля 2000 по июль 2001 года) время простоев составило менее 10%.

Второй коммерческий завод FASTMET был создан на базе демонстрационного модуля FASTMET на металлургическом заводе Kakogawa Steel Works фирмы «Kobe Steel» и начал функционировать в мае 2001 года. По количеству перерабатываемых отходов производительность завода составляет 16000 т/год, из которых:

Кек шламов доменного цеха . . . . 2000 т/год
Пыль кислородно-конвертерного цеха . . . . . . 7000 т/год
Пыль электросталеплавильного цеха . . . . 2000 т/год
Другие отходы . . . . 1000 т/год.

Химический состав перерабатываемых отходов и получаемых из них окатышей приведен в табл. 4.33, а примеры химического состава получаемого ГЖ и улавливаемой пыли приведены в табл. 4.34 и 4.35.

Таблица 4.33

Химический состав перерабатываемых отходов, % по массе

Отходы	Fe	C	Zn	Cl	F	S	Na_2O	K_2O	CaO	SiO_2
Доменный шлам	31,8	37,6	1,2	0,07	0,16	0,7	0,2	0,3	3,1	4,1
Пыль ЭСПЦ	31,3	0,2	21,1	0,29	4,84	0,2	1,5	1,4	10,3	6,2
Пыль ККЦ	53,6	0,7	2,5	3,3	0,96	0,1	1,0	5,8	5,0	0,8
Окатыши	39,8	13,3	3,6	1,2	0,82	0,4	0,6	2,4	4,6	4,0

Таблица 4.34

Химический состав ГЖ, % по массе, получаемого на заводе FASTMET

$Fe_{общ}$	$Fe_{мет}$	FeO	C	S	Mn	CaO	SiO_2
68,0	57,8	13,3	2,0	0,52	1,07	4,35	5,95

Таблица 4.35

Химический состав, % по массе, улавливаемой пыли, получаемой на заводе FASTMET

Zn	Pb	$Fe_{общ}$	Na	K	S	Cl	F	C
56,4	4,99	0,32	3,13	10,79	1,69	4,86	0,15	0,01

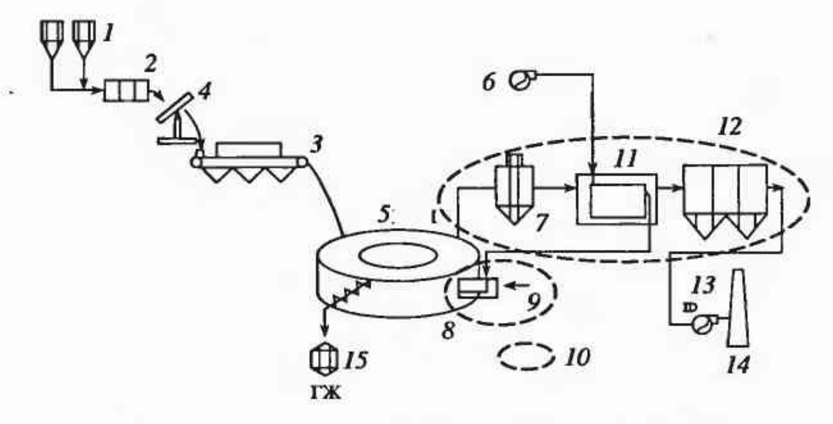


Рис. 4.52. Схема цепи агрегатов на заводе FASTMET в Какогаве:

1 – бункера шихтовых материалов; *2* – смеситель; *3* – агрегат для сушки окатышей; *4* – гранулятор; *5* – ПВП; *6* – вентилятор воздуха горения; *7* – охладитель отходящего газа; *8* – система разгрузки; *9* – горелки; *10* – модифицированное оборудование; *11* – теплообменник; *12* – рукавные фильтры; *13* – эксгаустер; *14* – дымовая труба; *15* – контейнер для горячего ГЖ

Получаемое ГЖ в количестве 10000 т/год используется в составе металлошихты кислородно-конвертерного цеха, а улавливаемая цинксодержащая пыль в количестве 1400 т/год продается производителям цинка. На заводе FASTMET горелки в ПВП работают на жидком топливе, получаемом из отходов нефтепродуктов и шламов коксохимического производства. Это потребовало модификации используемых на демонстрационном заводе горелок ПВП и оборудования систем газоочистки и утилизации тепла отходящих газов. Схема технологической цепи агрегатов на заводе FASTMET в Какогаве представлена на рис. 4.52.

Результаты экспертной оценки топливно-сырьевых и экономических затрат на производство ГЖ процессом FASTMET из железной руды (производительность цеха 500000 т/год) и металлургических отхо-

дов (производительность 200000 т/год) в расчете на 1 т ГЖ для условий США и Западной Европы приведены ниже.

Цех FASTMET – 500000 ГЖ т/год		*Цех FASTMET – 200000 ГЖ т/год*	
Железная руда, т	1,2 – 1,35	Металлургические отходы, т	1,1 – 1,3
Уголь, т	0,3–0,4	Уголь, т	Не требуется
Связующее, кг	30–40	Связующее, кг	30–40
Топливо, Гкал	0,5–0,7	Топливо, Гкал	0,7–0,9
Электроэнергия, кВт · ч	80–100	Электроэнергия, кВт · ч	100–120
Вода, м^3	1,0–2,0	Вода, м^3	1,0–2,0
Трудозатраты, чел · ч	0,1–0,2	Трудозатраты, чел · ч	0,1–0,2
Экономические затраты, $ США/т ГЖ:		Экономические затраты, $ США/т ГЖ:	
на производство	65–75	на производство	30–35
капитальные затраты	13–18	капитальные затраты	14–19
Себестоимость ГЖ	78–93	Себестоимость ГЖ	44–54

По другим оценкам, для условий Северной Америки капитальные затраты на строительство модуля FASTMET производительностью 500000 т/год составят 90–100 млн дол. США, а себестоимость ГЖ в зависимости от перерабатываемых материалов может составлять 55–95 дол./т.

4.6.4. Процесс ITmk3

Процесс ITmk3 (Iron-making Technology Mark 3) является разновидностью процесса FASTMET и разработан он также фирмами «Midrex» и «Kobe Steel». Название процесса связано с претензиями его разработчиков на большие перспективы развития и применения этого процесса (Mark 1 – доменный процесс, Марк 2 – Midrex-процесс, Mark 3 – ITmk3 – процесс получения чугунных гранул). Технологическая схема процесса ITmk3 (рис. 4.53) практически не отличается от процесса FASTMET. Принципиальным отличием этих двух процессов является температурный режим в ПВП и вид получаемого продукта.

В процессе ITmk3 рудоугольные окатыши восстанавливаются в ПВП в условиях относительно высокой температуры – 1350 °С. При этом практически полностью восстановленное железо науглероживается до содержания углерода 2,5–3,5% и расплавляется, образуя фасолевидные корольки чугуна размером 3,5–8,0 мм. Пустая порода окатышей образует шлак, содержание FeO в котором не превышает 2%,

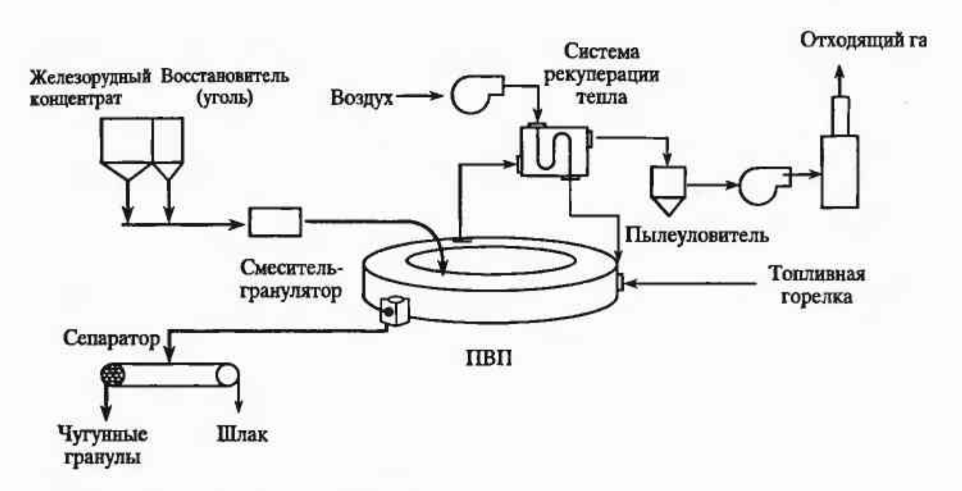


Рис. 4.53. Схема процесса ITmk3

что исключает высокую агрессивность шлака и способствует высокой стойкости огнеупорных материалов пода печи. После охлаждения чугунные корольки отделяются от шлака с помощью магнитной сепарации. Содержание серы в чугунных корольках зависит от ее содержания в применяемом при производстве окатышей угле.

ПОЛУЧЕНИЕ КРИЧНОГО МЕТАЛЛА И ВОССТАНОВЛЕНИЕ РУДОУГОЛЬНЫХ ОКАТЫШЕЙ

5.1. Получение крицы

Кричный процесс представляет собой метод переработки бедных руд, не поддающихся обогащению обычными методами. К ним относятся бурые железняки, гематитовые кварциты, бедные комплексные (железохромоникелевые, железотитановые и др.) руды, а также железосодержащие отходы. Содержание железа в перерабатываемой руде может составлять от 10 до 40% (чаще всего 25–35%). Использование богатых руд исключается, так как для протекания процесса крицеобразования необходимо большое количество шлака.

Кричный металл (крица) представляет частицы железа фракции до 10 мм округлой формы с включениями шлака и содержит 80–90% железа, около 1% углерода, значительное количество серы и фосфора. В крицу переходит из руды, %: 85–95 Fe, 90–95 Ni, 20 Cr, 20 Mn, 85 P и 20–25 S.

Производство крицы осуществляют во вращающихся печах длиной от 60 до 110 м с наружным диаметром от 3,6 до 4,6 м (производительность от 80 до 350 т кричного железа в сутки) по технологии, близкой к технологии получения губчатого железа во вращающихся печах. В отличие от процессов получения губчатого железа кричный процесс заканчивается при более высокой температуре – до 1350 °С в зоне крицеобразования (вместо 1000–1100 °С), где пустая порода частично расплавляется, и образуется вязкий тестообразный шлак, в котором включены частицы железа, укрупняющиеся при вращении печи. Выходящий из печи полупродукт охлаждается водой, дробится и измельчается (при этом измельчается в основном шлак), подвергается рассеву и магнитной сепарации.

Качество крицы (фракция, крупность, плотность, способность отделения от шлака) зависит от состава образующегося шлака, и в некоторых случаях в шихту добавляют флюсы или ее составляют из разных руд для получения шлака оптимального состава с вязкостью в пределах

1000–2000 пз. Этим требованиям удовлетворяют шлаки, содержащие, %: 50–60 SiO_2, 10–20 Al_2O_3, 15–25 ($CaO + MgO$).

При переработке хромоникелевых руд с содержанием железа 21,2–37% на 1т крицы расходовали 3,0–3,2 т руды, 780–840 кг коксовой мелочи, 380–430 м^3 коксового газа, 30–35 м^3 воды и 80–100 кВт·ч электроэнергии; выход шлака составил 1,28 т/т крицы, извлечение железа 95%.

Недостатками кричного процесса являются: больший расход тепла (33,4–41,8 млн кДж/т крицы), низкая производительность печей и невысокая стойкость футеровки в кричной зоне. Этот процесс может иметь определенное значение для переработки титансодержащих железных руд и железистых песков, а также окисленных никелевых руд и др.

5.2. Металлизация железорудного сырья твердым восстановителем путем обжига рудоугольных окатышей

Постоянный интерес вызывает восстановление рудоугольных смесей (моношихт), в частности рудоугольных окатышей, в которых благодаря развитой поверхности контакта реагентов диффузионное сопротивление сокращено до минимума, что позволяет значительно интенсифицировать процессы восстановления оксидов железа твердым углеродом. Добавки твердого топлива в шихту в количестве 10–20% позволяют получать частично металлизованные окатыши, представляющие собой совершенно новый вид железорудного сырья для доменной плавки.

Применение в шихте доменных печей окускованного сырья, частично восстановленного (металлизованного) за счет использования дешевых недефицитных видов твердого топлива, является одним из основных направлений дальнейшего улучшения технико-экономических показателей доменной плавки.

Особенно важным фактором является то, что применение металлизованного сырья в доменной плавке позволяет значительно сократить расход кокса, как показали доменные плавки: на каждые 10% металлизации шихты можно получить экономию кокса в 5–7% и повысить производительность доменных печей на 4–6%.

Многочисленными исследованиями показано, что совмещение процессов упрочнения и восстановления окатышей из рудоугольной шихты при высокотемпературном обжиге является эффективным ме-

тодом получения металлизованных окатышей. Определено влияние различных факторов (температура и продолжительность обжига, вид и количество твердого топлива, крупность руды и топлива, размер окатышей, окислительный потенциал газовой фазы и др.) на степень металлизации (отношение железа металлического к железу общему) и прочностные характеристики окатышей, в результате чего установлена возможность получения достаточно прочных гранул с достаточно высокой степенью металлизации при обжиге рудоугольных окатышей в среде дымовых газов.

Поскольку процесс упрочнения и металлизации рудоугольных окатышей проходит лишь на последней стадии обжига, было предложено осуществлять термообработку таких окатышей в неподвижном слое на колосниковой решетке. Этот процесс впервые был реализован в США в 1954 году на опытной установке (способ ДЛМ), в состав которой входила конвейерная обжиговая машина площадью 3 м^2. Рудоугольные окатыши диаметром 9–35 мм (слой высотой 75–200 мм) проходят последовательно зоны сушки, нагрева и обжига при температуре просасываемого газа соответственно 150–370; 540–1100 и 1050–1370 °С. Степень металлизации полученных окатышей составляла 30–40%.

В нашей стране процесс металлизации рудоугольных окатышей впервые реализован в полупромышленном масштабе на заводе «Сибэлектросталь» на конвейерной машине площадью 10 м^2, оборудованной водоохлаждаемыми паллетами. Сырые окатыши изготавливались на грануляторе диаметром 3 м из шихты, состоящей из коршуновского концентрата, буроугольного полукокса, черногорского угля и антрацита.

После отработки технологии для оценки максимальной производительности конвейерной машины процесс вели при оптимальных параметрах: диаметр сырых окатышей 18–24 мм, содержание углерода в них 11–13%; температура газа в зоне сушки 300–350 °С, в зоне подогрева 600–900 °С, в первой зоне обжига 1000–1200 °С, во второй зоне обжига 1340–1380 °С. С целью повышения скорости теплоносителя его количество увеличивали путем разбавления воздухом. В зависимости от реакционной способности восстановителя содержание кислорода в горновых газах поддерживалось близким к тому, при котором достигался оптимальный выход годного (без окисленной оболочки); для окатышей с буроугольным полукоксом оно составляло 5–8%, а для окатышей с коксом – 12–15%.

Для указанных выше условий при оптимальных показателях металлизации и использовании различных восстановителей максимальная удельная производительность была следующей, т/(м^2·ч): 0,52 с кок-

сом, 0,46 с антрацитом, 0,39 с буроугольным полукоксом при выходе годного соответственно 92, 92 и 83%. Повышение скорости прососа газа-теплоносителя за счет рециркуляции без повышения содержания кислорода в нем, по-видимому, позволит сблизить показатели металлизации при использовании различных восстановителей, в том числе и по удельной производительности.

Исследования, проведенные Московским институтом стали и сплавов в 1969–1972 годах на полупромышленных установках Центрального горно-обогатительного комбината и НПО «Тулачермет», в основном подтвердили принципиальную возможность получения металлизованного сырья для доменной плавки на конвейерной обжиговой машине. Вместе с тем во всех опытах была выявлена одна очень важная особенность: стремление при обжиге рудоугольных окатышей в слое к образованию спеков независимо от наличия или отсутствия в газовой фазе кислорода, от степени металлизации и расхода восстановителя и т.д.

При всей сложности этого процесса можно выделить три основные причины, вызывающие образование расплава и определяющие вероятность спекания окатышей.

1. Вторичное окисление металлического железа ведет к образованию вюстита, а при местном повышении температуры на поверхности окатыша – к образованию легкоплавких фаз с повышенной подвижностью. Жидкая фаза смачивает оксидную пленку соседних окатышей и реагирует с ней, вызывая образование своеобразной зернистой структуры спека: в закристаллизовавшемся расплаве вкраплены крупные зерна оксидов железа, а сам расплав окружает сохранившие свою форму остатки окатышей. В этих реликтах связка, как правило, имела низкую подвижность, а в некоторых случаях наблюдалось наличие нерасплавившейся пустой породы.

2. Медленное развитие процесса восстановления при сравнительно умеренных температурах (1100–1150 °С), обусловленное наличием градиента температур по высоте слоя окатышей, способствует образованию большого количества монооксида железа, вследствие чего образуется расплав. В этом случае оплавление предшествует металлизации и задерживает ее ход. Превышение необходимого времени сушки и подогрева на обжиговой машине НПО «Тулачермет» дополнительно увеличивало вероятность оплавления и спекания.

3. Вытекание железистого расплава из металлизованного образца, обусловленное спеканием частиц металлического железа и низкой адгезией расплава к металлу и наиболее резко проявляющееся при достижении высоких степеней металлизации и при заметном содержании пустой породы.

Спекание в определенной степени зависит и от количества пустой породы. Металлизация бедных железом материалов должна сопровождаться образованием большего количества расплава.

Хотя тенденция к спеканию проявляется весьма четко, этот процесс не следует считать неизбежным. Опыты на обжиговой машине НПО «Тулачермет» с малой продолжительностью обжига и с низкой высотой слоя не привели к образованию спеков. Быстрый нагрев окатышей до высокой температуры, возможный в тонком слое, обусловливает высокую скорость металлизации. Отсутствие существенного температурного градиента, вызывающего различия в ходе процесса металлизации по высоте и обусловливающего возможность вторичного окисления, позволило получить отдельные гранулы без их заметного спекания. Однако подобный режим процесса связан с малой производительностью и низкой экономической эффективностью.

В зависимости от условий процесса спеки могут иметь различную структуру. Чрезмерное развитие вторичного окисления приводит даже к получению монолита – сырья, использование которого очень усложнено, при этом учащается выход оборудования из строя. Вытекание жидкости из высокометаллизованных окатышей ввиду слабого смачивания расплавом твердой фазы и малого количества расплава приводит к образованию очень слабых и легко рассыпающихся спеков. Однако такие спеки могут образоваться лишь при использовании суперконцентратов с небольшим содержанием пустой породы и при значительной затрате времени на процесс, что возможно только при получении сырья для сталеплавильных печей.

При соответствующем режиме обжига получающиеся металлизованные спеки имеют высокую прочность, пористость и восстановимость. По структуре они напоминают аглоспек. Основным скрепляющим элементом в них является силикатная связка. Получение спеков значительно облегчает условия процесса и, что немаловажно, увеличивает производительность установки вследствие уменьшения потерь железа.

Металлизованный на 40% спек, полученный на обжиговой машине НПО «Тулачермет», обладает высокими металлургическими свойствами: пористость 40–50%, барабанная проба 6–10%, содержание фракции 5–0 мм после четырехкратного сбрасывания с высоты 1,8 м в нем составляет всего 4%. Поведение спека, металлизованного на 42% (МС), в сравнении с обычными окатышами Соколовско-Сарбайского ГОК (О) и агломератом (А) из высокогорской руды в процессе их восстановления было изучено в ЦНИИЧМ на установке Линдера:

Металлизованное сырье	МС	А	О
Основность (CaO/SiO_2)	0,7	0,8	1,1
Исходная фракция, мм	40–10	20–15	18–20
Фракционный состав частиц после восстановления, %, размером, мм:			
8–5	3	16	16
5–3	1	15	11
3–1	1	22	11
1–0	9	23	30
Степень восстановления, %	67	51	71

Восстановимость металлизованных окатышей-спеков получилась промежуточной между ее значением для агломерата, в образовании которого значительная роль принадлежит жидкой фазе, и для окатышей ССГОК, полученных без заметного участия жидкой фазы. Разрушаемость спеков в процессе восстановления значительно меньше, чем у агломерата и обычных окатышей. Характер разрушения также различен. Окатыши разрушаются с образованием больших количеств тонкой пыли (< 1 мм). Агломерат дает меньше тонкой пыли, сумма мелких фракций 5–0 мм после восстановления в нем получается такой же, как у окатышей (50%). Доля этих фракций в спеках почти в 5 раз меньше.

Использование металлизованного спека в доменных печах обеспечит более высокую газопроницаемость столба шихтовых материалов, чем при работе на агломерате и обычных окатышах, ввиду большей прочности спека при восстановлении. Это особенно важно для мощных доменных печей. Для успешной реализации процесса металлизации рудоугольных окатышей в промышленном масштабе необходимо решить ряд проблем, таких как герметизация обжиговой машины, создание регулируемой атмосферы (имеются разработки ВНИИМТ), возможность охлаждения металлизованного продукта, интенсификации процесса металлизации для повышения производительности установки и снижения затрат.

5.3. Расчет процесса получения металлизованных окатышей из рудоугольной шихты

Шихта для получения рудоугольных окатышей состоит из железорудной части, твердого восстановителя, флюса и различных добавок (связующее вещество, возврат и пр.). Расчет предполагает возможность определения расхода всех компонентов шихты. Однако, как

показала практика, использование добавок и их количество определяются не требованиями технологического процесса, а другими факторами – регулированием свойств промежуточной продукции, количеством поступающих извне отходов и т. д. Поэтому целесообразнее задаваться в расчете определенным расходом добавочных компонентов.

5.3.1. Исходные данные

5.3.1.1. Степень металлизации продукта

В общем случае возможно получение продукта с широким диапазоном колебаний степени металлизации (0–95%). Ее выбор определяют, исходя из конкретных условий (тип агрегата, пути использования продукта и т.д.).

5.3.1.2. Развитие прямого и непрямого восстановления

Опыты металлизации рудоугольных окатышей на конвейерных машинах показали, что 15–20% кислородной шихты отнимается газом, остальное твердым углеродом, поэтому количество CO_2 в отходящем газе чаще всего составляет:

$$R_i = O_i/O_{ш} = 0{,}5CO_2/(CO_2 + 0{,}5CO),$$

откуда

$$CO/CO_2 = (0{,}5 - R_i)/(0{,}5R_i).$$

При $R_i = 0{,}2$ соотношение $CO/CO_2 = 3$; при $R_i = 0{,}15$ соотношение $CO/CO_2 = 4{,}6$. Таким образом, в большинстве случаев $CO/CO_2 = 3 \div 4{,}6$.

5.3.1.3. Летучие вещества твердого топлива

При использовании углей, богатых летучими веществами (бурые угли, буроугольный полукокс и пр.), следует, исходя из проектируемой технологии, определить использование их в качестве восстановителя. При этом надо иметь в виду, что если летучие выделяются при низких температурах (ниже 300–400 °С), их участием в восстановительном процессе можно пренебречь. Это предполагают при сдвиге области выделения летучих в район более высоких температур (500–700 °С) и при металлизации на конвейерной машине. В указанном диапазоне температур в слой подают теплоноситель достаточно высокого окислительного потенциала, который подавляет восстано-

вительные возможности летучих. В отдельных благоприятных случаях можно допустить восстановление летучими веществами твердого топлива некоторого количества Fe_2O_3 до FeO.

5.3.1.4. Поведение попутных элементов

При металлизации рудоугольных окатышей обычно принимают: степень восстановления оксида цинка и перевода в газовую фазу металлического цинка 80–100%; степень удаления мышьяка в виде As_2O_3 90–100%; степень восстановления меди, никеля, кобальта 100; оксиды марганца полностью восстанавливаются до MnO; степень удаления серы 30–50%; хром, ванадий восстанавливаются до низших оксидов; титан, фосфор, кремний не восстанавливаются.

5.3.2. Составление балансовых уравнений

5.3.2.1. Определение относительных потерь массы рудоугольных окатышей при восстановлении оксидов железа углеродом

При $CO/CO_2 = 4$ можно записать восстановление оксидов железа твердым углеродом следующим образом:

$$6Fe_2O_3 + 5C = 12FeO + 4CO + CO_2$$

$$12FeO + 10C = 12Fe + 8CO + 2CO_2$$

$$6Fe_2O_3 + 15C = 12Fe + 12CO + 3CO_2.$$

При этом предполагают, что одна пятая часть кислорода на обеих стадиях реакции отнимает продукт прямого восстановления – монооксид углерода. Поэтому вторую реакцию можно записать, как

$$10FeO + 10C = 10Fe + 10CO$$

$$2FeO + 2CO = 2Fe + 2CO_2$$

$$12FeO + 10C = 12Fe + 8CO + 2CO_2.$$

Потеря массы смеси углерода и оксида железа при восстановлении Fe_2O_3 до FeO, кг/кг Fe_2O_3,

$$a_1 = (4 \cdot 8 + 44)/(6 \cdot 160) = 0{,}1625.$$

Потеря массы смеси углерода и FeO при восстановлении FeO до Fe

$$a_2 = (8 \cdot 28 + 2 \cdot 44)/(12 \cdot 72) = 0{,}361.$$

Расход углерода при восстановлении 1 кг Fe_2O_3 до FeO

$$b_1 = 60/(6 \cdot 160) = 0{,}0625 \text{ кг C/кг } Fe_2O_3.$$

Расход углерода при восстановлении 1 кг FeO до Fe

$$b_2 = 120/(12 \cdot 72) = 0{,}139 \text{ кг C/кг FeO}.$$

5.3.2.2. *Баланс нелетучего углерода шихты*

Обозначим: X – расход железорудной смеси, кг/100 кг металлизованного продукта; Y – расход твердого восстановителя, кг/100 кг металлизованного продукта; Z – расход флюса, кг/100 кг металлизованного продукта; D – расход добавок, кг/100 кг металлизованного продукта; Fe_2O_3, FeO и т.д. – содержание соответствующих соединений и элементов в компонентах шихты, доли ед.; $C_{\text{ост}}$ – остаточное содержание углерода в металлизованном продукте, кг/100 кг металлизованных окатышей; $C_{\text{нел}}$ – содержание нелетучего углерода в твердом восстановителе, доли ед.

$$Y \cdot C_{\text{нел}} = X\{b_1(Fe_2O_3)_X + \eta_{\text{мет}} b_2[0{,}9(Fe_2O_3)_X + (FeO)_X]\} +$$

$$+ Y\{b_1(Fe_2O_3)_Y + \eta_{\text{мет}} b_2[0{,}9(Fe_2O_3)_Y + (FeO)_Y]\} +$$

$$+ Z\{b_1(Fe_2O_3)_Z + \eta_{\text{мет}} b_2[0{,}9(Fe_2O_3)_Z + (FeO)_Z]\} +$$

$$+ D\{b_1(Fe_2O_3)_D + \eta_{\text{мет}} b_2[0{,}9(Fe_2O_3)_D + (FeO)_D]\} + c_{\text{ост}},$$

где 0,9(144/160) – отношение масс FeO и Fe_2O_3.

5.3.2.3. *Баланс железа шихты*

$$X\{1 - [a_1(Fe_2O_3)_X + \eta_{\text{мет}} a_2[0{,}9(Fe_2O_3)_X + (FeO)_X] + kS_X +$$

$$+ (\text{п.п.п.})_X + (M_{\text{Zn,Mn}})_X]\} + Y\{1 - [a_1(Fe_2O_3)_Y +$$

$$+ \eta_{\text{мет}} a_2[0{,}9(Fe_2O_3)_Y + (FeO)_Y] + kS_Y + V_Y + (M_{\text{Zn,Mn}})_Y]\} +$$

$$+ Z\{1 - [a_1(Fe_2O_3)_Z + \eta_{\text{мет}} a_2[0{,}9(Fe_2O_3)_Z + (FeO)_Z +$$

$$+ kS_Z + (\text{п.п.п.})_Z + (M_{\text{Zn,Mn}})_Z]\} +$$

$$+ D\{1 - [a_1(Fe_2O_3)_D + \eta_{мет} a_2[0{,}9(Fe_2O_3)_D] + (FeO)_D +$$

$$+ kS_D + (\text{п.п.п.})_D + (M_{\text{Zn,Mn}})_D]\} = 100,$$

где k – степень удаления серы при металлизации; $M_{\text{Zn, Mn}}$ – доля удаляющихся при обжиге соединений цинка, марганца и др.

5.3.2.4. *Баланс основных и кислых оксидов шихты*

Обозначим $B = \dfrac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3}$ – основность металлизованного продукта, тогда

$$B = \frac{X[(CaO)_X + (MgO)_X] + Y[(CaO)_Y + (MgO)_Y] +}{X[(SiO_2)_X + (Al_2O_3)_X] + Y[(SiO_2)_Y + (Al_2O_3)_Y] +} \ldots$$

$$\ldots \frac{+\ Z[(CaO)_Z + (MgO)_Z] + D[(CaO)_D + (MgO)_D]}{+\ Z[(SiO_2)_Z + (Al_2O_3)_Z] + D[(SiO_2)_D + (Al_2O_3)_D]}.$$

5.3.2.5. *Дополнительные уравнения*

При использовании в шихте двух видов железорудного концентрата и необходимости получения готовых окатышей с заранее заданным содержанием железа или марганца составляют дополнительные уравнения по железу и марганцу:

$$(Fe)_{ок} = [X(Fe)_X + Y(Fe)_Y + Z(Fe)_Z + D(Fe)_D + W(Fe)_W +$$

$$+ U(Fe)_U];$$

$$(Mn)_{ок} = [X(Mn)_X + Y(Mn)_Y + Z(Mn)_Z + D(Mn)_D +$$

$$+ W(Mn)_W + U(Mn)_U],$$

где W, U – расходы второго вида железорудного концентрата из марганцевой руды, кг.

Для определения X, Y, Z, W, U нужно решать систему из пяти уравнений.

5.3.3. **Пример расчета** (на 100 кг металлизованного продукта)

Химический состав компонентов шихты, %:

Материал	$FeO_{общ}$	FeO	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	SO_3	P_2O_5	п.п.п	$S_{общ}$	$C_{нел}$	V
Железорудный концентрат	64,93	27,43	62,28	5,01	1,79	2,34	0,75	0,1	0,06	0,24	0,04	–	–
Коксовая мелочь	1,96	–	2,80	6,22	3,20	1,36	0,64	–	0,02	–	0,77*	83,89	1,10
Известняк	0,57	–	0,82	1,18	0,40	52,0	2,60	0,2	0,04	42,76	0,016	–	–
Бентонит	10,5	–	15,0	48,0	11,0	0,80	4,00	–	–	21,20	–	–	–

* Ограничения серы.

Примечание. Степень металлизации $\eta'_{мет} = 0{,}80$. Степень удаления серы $k = 0{,}3$. Содержание остаточного углерода 1,0%. Расход бентонита 1 кг/100 кг металлизованных окатышей. Основность окатышей $(CaO + MgO)/(SiO_2 + Al_2O_3) = 1{,}0$.

Составление и решение уравнений

Баланс нелетучего углерода:

$$Y\frac{83,89}{100} = X\left\{0,0625\frac{62,28}{100} + 0,8\cdot 0,139\cdot\left[0,9\frac{62,28}{100} + \frac{27,43}{100}\right]\right\} +$$

$$+Y\left[0,0625\frac{2,80}{100} + 0,8\cdot 0,139\cdot 0,9\frac{2,80}{100}\right] +$$

$$+Z\left[0,0625\frac{0,82}{100} + 0,8\cdot 0,139\cdot 0,9\frac{0,82}{100}\right] +$$

$$+1\cdot 0,0625\frac{15,0}{100} + 0,8\cdot 0,139\cdot 0,9\frac{15,0}{100} + 1,0;$$

$$0,8389Y = 0,132X + 0,0046Y + 0,0013Z + 1,024;$$

$$-0,132X + 0,8343Y - 0,0013Z = 1,024.$$

Баланс железа окатышей:

$$X\left[1 - 0,1625\frac{62,28}{100} + 0,8\cdot 0,361\left(0,9\frac{62,28}{100} + \frac{27,43}{100}\right) + 0,3\cdot\frac{0,04}{100} + \frac{0,24}{100}\right] +$$

$$+Y\left\{1 - 0,1625\frac{2,80}{100} + 0,8\cdot 0,361\cdot 0,9\frac{2,80}{100} + 0,3\frac{0,77}{100} + \frac{1,10}{100}\right\} +$$

$$+Z\left\{1 - 0,1625\frac{0,82}{100} + 0,8\cdot 0,361\cdot 0,9\frac{0,82}{100} + 0,3\frac{0,0,16}{100} + \frac{42,76}{100}\right\} +$$

$$+1 - \left(0,1625\frac{15,0}{100} + 0,8\cdot 0,361\cdot 0,9\frac{15,0}{100} + \frac{21,20}{100}\right) = 100;$$

$$0{,}6552X + 0{,}975Y + 0{,}569Z = 99{,}275.$$

Баланс основных и кислых оксидов:

$$1{,}0 = \frac{X(2{,}34 + 0{,}75) + Y(1{,}36 + 0{,}64) + Z(52{,}0 + 2{,}60) + 1{,}0(0{,}80 + 4{,}0)}{X(5{,}01 + 1{,}79) + Y(6{,}22 + 3{,}20) + Z(1{,}18 + 0{,}40) + 1{,}0(48 + 11{,}0)};$$

$$6{,}8X + 9{,}42Y + 1{,}58Z + 59 = 3{,}09X + 2Y + 54{,}5Z + 4{,}8;$$

$$3{,}71X + 7{,}42Y - 53{,}02Z + 54{,}2 = 0.$$

Решая три уравнения, получили:

$$-0{,}132X + 0{,}8343Y - 0{,}0013Z = 1{,}024;$$

$$0{,}6552X + 0{,}975Y + 0{,}569Z = 99{,}275;$$

$$3{,}71X + 7{,}42Y - 53{,}02Z + 54{,}2 = 0.$$

В результате:

$X = 113$ кг;

$Y = 19{,}12$ кг;

$Z = 11{,}6$ кг.

Состав металлизованных окатышей, кг/100 кг:

Материал	$Fe_{мет}$	$Fe_{общ}$	FeO	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	SO_3	S	P_2O_5	$C_{нел}$
Затрачено:												
железорудный концентрат (113 кг)	–	73,37	31,0	70,38	5,66	2,02	2,64	0,85	0,11	–	0,07	–
коксовая мелочь (19,12 кг)	–	0,37	–	0,54	1,19	0,61	0,26	0,12	–	0,15	0,004	16,04
известняк (11,6 кг)	–	0,07	–	0,10	0,14	0,05	6,03	0,30	0,02	–	0,005	–
Итого		73,81	31,0	71,02	6,99	2,68	8,93	1,27	0,13	0,15	0,079	16,04
Получено: окатыши металлизованные		59,06	73,81	18,96	6,99	2,68	8,93	1,27	0,12	0,10	0,079	1,0

Расчет количества компонентов, вносимых шихтой, определяется следующим образом.

Железорудный концентрат вносит: $Fe_{общ}$ = 113 · 0,6493 = 73,37 кг; Fe = 113 · 0,2743 =31 кг и т.д.

Невосстановленное железо в металлизованных окатышах находится в виде FeO, общее количество которого в шихте составляет 71,02 · 0,9 + 31,0 = 94,92 кг.

При η = 0,8 Fe количество металлического железа в окатышах составит 94,92(56/72) · 0,8 = 59,06 кг, а количество FeO = = (73,81 – 59,06)(72/56) = 18,96 кг.

ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКОГО МЕТАЛЛА

Конечной целью металлургического производства является получение жидкого металла заданного состава. В настоящее время она достигается, главным образом, путем использования двухстадийной схемы: доменный процесс – сталеплавильный передел. Разработка и освоение процессов получения губчатого и кричного железа позволяет устранить одно из звеньев этой схемы – доменный процесс и таким образом снизить потребность в дорогостоящем и дефицитном металлургическом коксе, существенно уменьшить капитальные затраты при получении жидкой стали, повысить ее качество.

Однако это не устраняет основного недостатка – двухстадийности при производстве жидкой стали. Ведь губчатое железо и крица представляют собой лишь вид металлической шихты для выплавки чугуна и стали в агрегатах различного типа. Это противоречие можно устранить при высокотемпературном восстановлении железной руды, когда процессы восстановления и плавления осуществляются в одном агрегате (одностадийный процесс), либо в нескольких, работающих одновременно в единой технологической цепи (многоступенчатые процессы).

Процессы прямого получения жидкого металла, осуществляемые при высоких температурах, отличаются большой скоростью реакций восстановления, а следовательно, и высокой удельной производительностью агрегатов. Характерной особенностью является возможность применения некоксующихся, недефицитных углей, других видов энергетических топлив. К важным преимуществам восстановительной плавки относится возможность использования интенсивных источников тепла, например энергии электродуговых генераторов.

К настоящему времени в нашей стране и за рубежом предложено много вариантов исполнения высокотемпературных восстановительных процессов, осуществляемых в агрегатах различного типа. Однако большинство из них не вышли из стадии лабораторных или полупромышленных испытаний. Основными недостатками процессов являются низкая стойкость футеровки агрегатов, ненадежность управле-

ния технологическим режимом, отсутствие необходимой техники для ввода в процесс тепла и восстановителей. Тем не менее возрастающий интерес к бескоксовой металлургии в целом и заманчивым возможностям восстановительной плавки в частности требуют рассмотрения и систематизации известных технологических схем прямого получения жидкого металла.

Очевидно, что высокотемпературный процесс прямого получения жидкого металла может осуществляться по двум схемам: восстановление оксидов железа протекает в твердой фазе и завершается до начала плавления железорудных материалов и флюса, восстановлению оксидов железа предшествует плавление материалов, т. е. железо восстанавливается из расплава.

Первая схема аналогична процессу получения губчатого железа и отличается от последнего более высоким уровнем температур и качества подготовки шихты для восстановления. Однако температура начала плавления восстанавливаемого материала ограничивает температурный уровень этих процессов на стадии предварительного восстановления и, следовательно, их удельную производительность. В связи с этим в последние годы предпочтение отдается разработке процессов по второй схеме, которая предполагает восстановление оксидов железа из рудного расплава путем подачи в него газообразного или твердого восстановителя.

6.1. Физико-химические основы восстановления железа из расплава

6.1.1. Восстановление железорудных расплавов газами

Восстановление оксидов железа из расплава газами (CO, H_2 или их смесями) осуществляется путем их продувки через слой расплава, или наоборот, путем ввода оксидов железа в высокотемпературную струю газа-восстановителя. Во всех случаях на границе раздела фаз газ – оксидный расплав при > 1539 ∞C (температура плавления чистого железа) протекают реакции:

$$(FeO)_р + CO = [Fe]_{спл} + CO_2; \quad (6.1)$$

$$(FeO)_р + H_2 = [Fe]_{спл} + H_2O, \quad (6.2)$$

где $(FeO)_р$ – концентрация FeO в расплаве; $[Fe]_{спл}$ – концентрация Fe в сплаве.

Поскольку реакции (6.1) и (6.2) подобны, ограничимся рассмотрением условий восстановления железа из расплава монооксидом угле-

рода. Константа равновесия (K_p) для реакции (6.1) имеет вид

$$K_p = p_{Fe}p_{CO_2}/p_{FeO}p_{CO}, \quad (6.3)$$

где p_{Fe}, p_{FeO}, p_{CO}, p_{CO_2} – соответственно давления паров (Fe и FeO) и газов (CO и CO_2) при равновесии реакции. Значения p_{Fe} и p_{FeO} зависят от концентраций (активностей) Fe и FeO в растворах:

$$p_{Fe} = p^0_{Fe}a_{Fe}, \; p_{FeO} = p^0_{FeO}a_{FeO}, \quad (6.4)$$

где p^0_{Fe} и p^0_{FeO} – давления паров железа и его монооксида в свободном состоянии (постоянные величины); a_{Fe} и a_{FeO} – активность Fe и FeO соответственно в сплаве и расплаве.

Подставив значения p_{Fe} и p_{FeO} в уравнение для константы равновесия, получим:

$$K_p = \frac{p^0_{Fe}a_{Fe}p_{CO_2}}{p^0_{FeO}a_{FeO}p_{CO}} \text{ или } \frac{p^0_{FeO}}{p^0_{Fe}};$$

$$K_p = \frac{a_{Fe}p_{CO_2}}{a_{FeO}p_{CO}}. \quad (6.5)$$

Обозначив $(p^0_{FeO}/p^0_{Fe})\, K_p = K$, после преобразований получим уравнение

$$p_{CO_2}/p_{CO} = K(a_{FeO}/a_{Fe}). \quad (6.6)$$

Таким образом, равновесный состав газа при восстановлении оксидов железа из расплава зависит от температуры и соотношения активностей (концентраций) FeO и Fe в нем. С повышением температуры (величина K возрастает) увеличивается равновесное значение p_{CO_2}/p_{CO}, т. е. восстановление оксидов железа облегчается.

При неизменной температуре снижение концентрации FeO в расплаве, в результате его восстановления, и соответствующее повышение активности железа уменьшают равновесную величину p_{CO_2}/p_{CO}, т. е. равновесный состав газовой фазы сдвигается в сторону увеличения концентрации CO и снижения CO_2. Иными словами, чем ниже содержание FeO в расплаве, тем труднее его довосстанавливать и тем богаче восстановителем должна быть газовая смесь. Так, по данным И.Ю. Кожевникова, даже при восстановлении чистого расплавленного FeO ($a_{FeO} = 1$) выход CO_2 при 1600 °C не превышает 16% и снижается по мере восстановления (при $a_{FeO} = 0{,}5$ концентрация CO_2 в газе составляет 6%).

Присутствие в расплаве других компонентов, входящих в состав пустой породы железных руд, еще в большей степени влияет на сниже-

ние выхода CO_2. Например, при 2% SiO_2 в системе $FeO–SiO_2$ выход CO_2 в ходе восстановления расплава изменяется от 14 до 6%, а при 12% SiO_2 – соответственно от 8 до 6%. В зависимости от содержания SiO_2 степень восстановления железа из расплава может достигать 86–97%.

При использовании в качестве восстановителя водорода, обладающего термодинамическими преимуществами перед CO при высоких температурах, выход H_2O при восстановлении чистого монооксида железа достигает 51%, однако также резко снижается по ходу восстановительного процесса (при $a_{FeO} = 0,5$ содержание H_2O в газе составляет 26%).

Таким образом, для обеспечения полного восстановления FeO из расплава необходим большой расход восстановительного газа, величина которого должна повышаться по мере снижения концентрации FeO. Так, для восстановления 1 т железа из железисто-силикатного расплава при 1600 °С необходимо продуть через него 3000–6000 м^3 CO. Удельный расход водорода также велик: при 1600 °С и aFeO = 0,9 он составляет 835 м^3/т, а при снижении величины a_{FeO} до 0,34 – уже 1525 м^3/т.

Следует учесть, что при 1600 °С фактический объем газа увеличивается в 6–7 раз, что значительно усложняет техническое решение задачи по организации высокоэффективного процесса извлечения железа из расплава при применении традиционных методов ввода в него тепла и газообразных восстановителей.

Экспериментальные исследования механизма и кинетики восстановления FeO из расплава газами свидетельствуют о том, что скорость процесса лимитируется диффузией FeO к поверхности раздела фаз газ – расплав. Причем скорость диффузии FeO определяется вязкостью расплава, которая, в свою очередь, зависит от содержания в нем FeO и температуры. В случае, если на поверхности расплава образуется пленка металлического железа, процесс восстановления может лимитироваться диффузией восстановителей и газообразных продуктов реакции через металлическую пленку, толщина которой будет определять скорость процесса.

Увеличение скорости восстановительного процесса возможно при существенном повышении реакционной поверхности газ – расплав. Об этом свидетельствуют эксперименты И.В. Чикуновой с соавторами. Ими изучена зависимость скорости восстановления капель расплава FeO от температуры (рис. 6.1). До начала плавления FeO повышение температуры приводило к увеличению скорости восстановления твердой частицы.

При переходе через точку плавления оксида в интервале 1420–1480 °С скорость восстановления сначала снижалась, а затем резко возрастала. При 1540 °С и выше степень восстановления 97–98% достигалась за 0,1–0,4 мин.

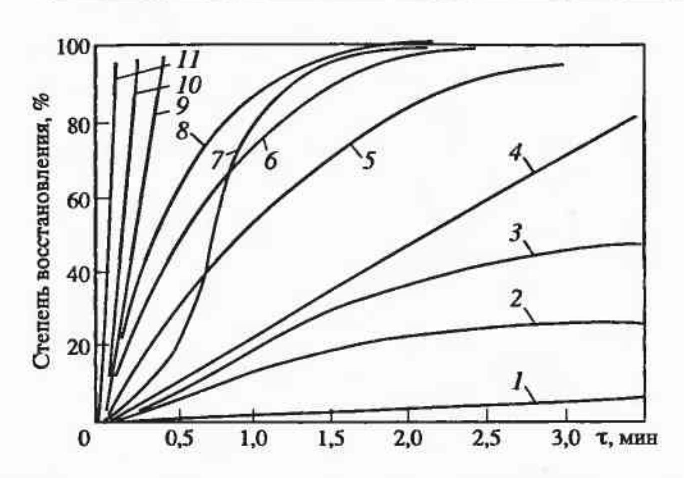


Рис. 6.1. Зависимость степени восстановления FeO от времени при температурах, °С:
1 – 900; *2* – 1200; *3* – 1350; *4* – 1370; *5* – 1420; *6* – 1450; *7* – 1380; *8* – 1480; *9* – 1540; *10* – 1560; *11* – 1600

Таким образом, лабораторные исследования показали, что при определенных условиях можно обеспечить высокую скорость восстановления FeO из расплава газообразными восстановителями. Для этого необходимы низкая вязкость расплава, развитая реакционная поверхность газ – расплав, высокая температура и удаление с реакционной поверхности восстановительного железа.

6.1.2. Восстановление железорудных расплавов твердым углеродом

Восстановление железа из расплава твердым углеродом описывается реакцией

$$(FeO)_р + C_{тв} = [Fe]_{спл} + CO \qquad (6.7)$$

или при взаимодействии FeO расплава с металлом, содержащим растворенный углерод,

$$(FeO)_р + [C] = [Fe]_{спл} + CO. \qquad (6.8)$$

Образующийся монооксид углерода может восстанавливать FeO из расплава по реакции (6.1). В результате в газовую фазу переходит не только CO, но и CO_2, который при высоких температурах может взаимодействовать с твердым углеродом по реакции

$$CO_2 + C_{тв} = 2CO. \qquad (6.9)$$

Таким образом, восстановление FeO из расплава твердым (или растворенным в металле) углеродом протекает через газовую фазу (реакции (6.7) и (6.8) сводятся к сумме реакций (6.1) и (6.9)):

$$(FeO)_р + CO = [Fe]_{спл} + CO_2$$

$$\underline{CO_2 + C_{тв} = 2CO \qquad\qquad}$$

$$(FeO)_р + C_{тв} = [Fe]_{спл} + CO.$$

Следовательно, равновесие реакции (6.7) будет наблюдаться при тех же условиях, при которых одновременно находятся в равновесии также реакции (6.1) и (6.9). Для реакции (6.9) равновесный состав газовой смеси при температурах выше 1000 °С состоит почти из одного монооксида углерода, поэтому при избытке углерода в системе FeO–O–C и непрерывном удалении газообразных продуктов реакции (6.7) и (6.8) необратимы и процесс восстановления протекает только с образованием CO. Можно определить общее равновесное давление газовой фазы, достигаемой при восстановлении углеродом FeO из расплава.

Константа равновесия реакции (6.1) $K_{(6.1)} = p_{CO_2}\, a_{Fe}/(p_{CO}\, a_{FeO})$, а реакции (6.9) – $K_{(6.9)} = p^2_{CO}/(p_{CO_2} a_C)$, где a_C – активность (концентрация) углерода.

Обозначив через x концентрацию CO в смеси ($CO + CO_2$) и соответственно через $(1 - x)$ концентрацию CO_2 в смеси газов, получим:

$$K_{(6.1)} = \frac{1-x}{x}\frac{a_{Fe}}{a_{FeO}} \text{ и } K_{(6.9)} = \frac{x^2}{1-x}\frac{1}{a_C}\, p^0_{общ},$$

где $p^0_{общ}$ – общее равновесное давление газов ($CO + CO_2$), развиваемое реакциями (6.1) и (6.9).

Величина x в этих уравнениях одна и та же, поэтому, решая уравнения относительно $p^0_{общ}$, получим:

$$p^0_{общ} = [K_{(6.1)}K_{(6.9)}(a_{Fe} + a_{FeO}K_{(6.1)})a_{FeO}a_C]/a^2_{Fe}. \qquad (6.10)$$

Давление газов при восстановлении углеродом FeO из расплава является функцией температуры (так как при увеличении температуры растут значения $K_{(6.1)}$ и $K_{(6.9)}$, активности (концентрации) FeO в расплаве и железа в металлической фазе, а также активности (концентрации) углерода-восстановителя.

При $a_{Fe} \sim 1$ и $a_C \sim 1$ уравнение для $p_{общ}$ примет вид

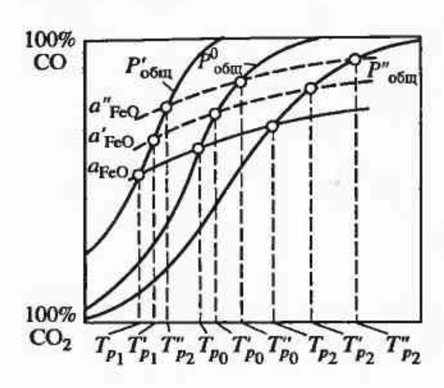


Рис. 6.2. Характер изменения равновесных кривых и температуры равновесия (T_p) при восстановлении FeO из расплава при $a''_{FeO} < a'_{FeO} < a_{FeO} = 1$; $p'_{общ} < p^0_{общ} < p''_{общ}$

$$p^0_{общ} = K_{(6.1)}K_{(6.9)}(1 + a_{FeO}K_{(6.1)})a_{FeO}.$$

Отсюда следует, что увеличить степень восстановления FeO из расплава можно путем повышения температуры процесса при неизменном давлении газа в системе либо путем снижения общего давления газов в реакционном пространстве (при постоянной температуре процесса), так как при непрерывном снижении величины a_{Fe} уменьшается и величина $p^0_{общ}$. Снижение давления газов в рабочем пространстве при восстановлении FeO из расплава не только повышает полноту извлечения железа, но и позволяет снизить температуру начала восстановления.

На рис. 6.2 видно, что каждому содержанию FeO в расплаве (кривые a_{FeO}, a'_{FeO}, a''_{FeO} и т. д.) отвечает своя точка пересечения с равновесной кривой для реакции $CO_2 + C_{тв} = 2CO$ (кривая $p^0_{общ}$), т. е. своя температура равновесия (или начала) реакции прямого восстановления (T_{p_0}, T'_{p_0}, T''_{p_0} и т.д.)

Уменьшение давления газа в реакционном пространстве ($p'_{общ} < p^0_{общ}$) смещает равновесную кривую реакции (6.9) влево (рис. 6.2, кривая $p'_{общ}$), и ее пересечение с кривыми для различных значений a_{FeO} достигается при более низких температурах (например, для a_{FeO} $T_{p1} < T_{p0}$, для a'_{FeO} $T'_{p_1} < T'_{p_0}$ и т.д.). Наоборот, увеличение давления газов, когда $p''_{общ} > p^0_{общ}$, повышает T_p для всех значений a_{FeO} и тем в большей степени, чем ниже величина a_{FeO} ($T_{p_2} < T'_{p_2} < T''_{p_2}$ и т. д.)

Таким образом, уменьшение концентрации FeO в расплаве затрудняет его довосстановление не только газообразными восстановителями, но и твердым углеродом, что проявляется в увеличении температуры начала реакции. Это требует повышения температуры процесса либо снижения общего давления газов в реакционном пространстве. Последнее мероприятие вряд ли технически осуществимо в реальных условиях работы металлургических агрегатов.

Исходя из механизма восстановления FeO из расплава твердым углеродом (восстановление осуществляется через газовую фазу по реакциям (6.1) и (6.9)), можно предположить, что суммарная скорость процесса в конкретных условиях может лимитироваться одной из этих реакций. Момент контакта расплава с углеродом сопровождается образованием на активных центрах поверхности углерода новой фазы – металла и газовой прослойки между углеродом и расплавом. В результате возникают две поверхности раздела: газ – расплав и газ – углерод. На поверхности раздела газ–расплав осуществляется химический акт восстановления, а на поверхности раздела газ – углерод обновляется газообразный восстановитель. При высокой концентрации FeO вязкость расплава низка, облегчается диффузия FeO к реакционной поверхности. В этих условиях скорость реакции газификации углерода может оказаться лимитирующим звеном процесса.

При снижении по мере восстановления концентрации FeO в расплаве вязкость последнего повышается, затрудняется диффузия FeO к поверхности раздела фаз, и процесс будет лимитироваться реакцией (6.1). В этом случае увеличение поверхности контакта реагирующих фаз (например, путем механического перемешивания расплава) будет сопровождаться повышением скорости восстановительного процесса и степени извлечения железа из расплава.

6.1.3. Восстановление из расплава попутных элементов

В железных рудах, а следовательно, и в их расплавах могут находиться примеси оксидов других металлов (Si, Mn, Cr, Ti, Ni, P, Mg, Al, Ca и т. д.). Эти примеси при восстановлении распределяются между сплавом, образующимся на основе железа, и расплавом (шлаком) в соответствии с величинами их сродства к кислороду. С учетом растворимости этих металлов в образующемся сплаве можно написать общее уравнение равновесия при восстановлении монооксидом углерода:

$$p_{CO_2}/p_{CO} = (a_{SiO_2}/a_{Si})K_1 = (a_{MnO}/a_{Mn})K_2 = ... = (a_{Me_iO}/a_{Me_i})K_i \qquad (6.11)$$

и твердым углеродом:

$$p_{CO} = (a_{SiO_2}/a_{Si})K'_1 = (a_{MnO}/a_{Mn})K'_2 = ... = (a_{Me_iO}/a_{Me_i})K'_i \qquad (6.12)$$

Термодинамические свойства оксидов отражены в величине констант равновесия. Если K_i или K'_i большая величина, то активность (концентрация) [Me_i] в сплаве также должна быть большой, а активность (концентрация) (Me_iO) в расплаве представлять собой малую величину. Чем выше сродство металла к кислороду, тем меньше значение K_i. В этом случае затрудняется восстановление этого оксида, и он в

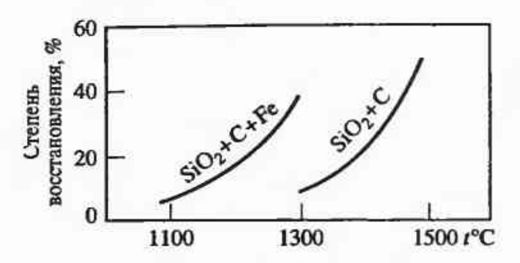


Рис. 6.3. Зависимость степени восстановления кремнезема твердым углеродом от присутствия железа (время восстановления – 2 ч)

большей степени остается в расплаве (шлаке). У металлов с низким сродством к кислороду величины K_i выше, металл легко восстанавливается и концентрируется в образующемся металлическом сплаве.

Из приведенных уравнений следует также, что при неизменных условиях восстановления (составе газовой фазы, температуре, давлении) растворение металлов в железе или образование с ним химических соединений (знаменатель в уравнении уменьшается) облегчают восстановление примесей.

Таким образом, при восстановлении многокомпонентного расплава газом или твердым углеродом устанавливаются равновесные концентрации для каждого металла в образующемся сплаве и его оксида в шлаке. Иными словами, все металлы, оксиды которых содержатся в расплаве, в определенной степени восстанавливаются и переходят в сплав. В связи с этим при восстановлении расплавов железорудных материалов нельзя получить чистое железо, оно всегда будет сопровождаться другими металлами.

Например, в доменной плавке медь и никель, имеющие меньшее сродство к кислороду, чем железо, восстанавливаются и переходят в чугун практически полностью. Наоборот, Al, Mg, Ca остаются в основном в шлаке (содержание этих металлов в чугуне составляет тысячные и даже десятитысячные доли процента). Фосфор, марганец и кремний распределяются между шлаком и чугуном в соизмеримых количествах.

Восстановление этих металлов (а также Cr, V и др.) облегчается в результате их растворения в чугуне или образования с железом химических соединений. Например, за одинаковый промежуток времени достигается значительно более высокая степень восстановления SiO_2 твердым углеродом в присутствии железа (рис. 6.3). Причем этот процесс получает развитие при относительно более низких температурах.

Аналогичные закономерности наблюдаются и при восстановлении других металлов в присутствии железа.

6.2. Классификация процессов внедоменного получения жидкого металла

Внедоменные процессы получения жидкого металла непосредственно из железорудных материалов, как достигшие промышленных масштабов, так и находящиеся в стадии лабораторных и полупромышленных испытаний, очень многообразны по типу агрегатов, используемых восстановителей и получаемых продуктов, поэтому можно с различных позиций их и классифицировать.

Прежде всего, целесообразно разделить все предложенные технологические схемы внедоменного получения жидкого металла на две группы: многоступенчатые процессы, которые предусматривают две и более стадий на пути переработки железорудных материалов в жидкий металл, и одностадийные – процессы, осуществляемые в одном агрегате.

Многоступенчатые процессы включают стадии нагрева и восстановления железорудных материалов, плавления и рафинирования получаемого металла. Все эти стадии могут осуществляться в агрегатах различного типа, работающих в одной технологической цепи. Например, для нагрева и частичного восстановления железорудных материалов могут быть применены шахтные или вращающиеся печи, реакторы кипящего слоя, циклонные камеры, конвейерные машины или другие агрегаты, а для окончательного восстановления, плавления и рафинирования металла – электропечи (сопротивления, индукционные, дуговые, плазменные), отражательные печи и другие.

Разделение во времени и пространстве стадий восстановления и плавления железорудных материалов, осуществляемых при различных температурах, является основным преимуществом многоступенчатых процессов, так как позволяет повысить стойкость огнеупорной футеровки агрегатов, избежать нежелательного явления – настылеобразования и слипания материалов. Многостадийность процесса позволяет также повысить эффективность использования тепловой и химической энергии газов, отходящих из агрегатов последующих ступеней. Отдельные стадии и процесс в целом поддаются регулированию и управлению.

Недостатком многоступенчатых процессов является взаимозависимость работы отдельных агрегатов, сравнительно низкие температуры на стадии предварительного восстановления, уровень которых ограничивается температурой начала плавления восстанавливаемых железорудных материалов. Это исключает возможность существенного повышения скорости восстановления и, следовательно, производительности многоступенчатого процесса в целом.

В связи с многообразием агрегатов, которые могут применяться на стадии предварительного восстановления, многоступенчатые процессы целесообразно сгруппировать по видам этих агрегатов: процессы с использованием вращающихся шахтных печей, циклонных камер и т. д.

Характерные для многоступенчатых способов недостатки можно устранить организацией высокотемпературного процесса прямого получения жидкого металла в одну стадию. В этом случае в одном агрегате совмещаются стадии нагрева, восстановления, плавления и рафинирования металла. Восстановление железорудных материалов можно осуществлять при неограниченно высоких температурах, что благоприятно сказывается на кинетических параметрах процесса и производительности агрегата.

Недостатком одностадийных процессов является то, что при высоких температурах практически невозможно разделить во времени процессы восстановления и плавления железорудных материалов. Это предопределяет наличие жидких расплавов, содержащих оксиды железа, агрессивно воздействующих на огнеупорную футеровку агрегатов. При реализации одностадийных процессов проблематичным является также вопрос получения металла строго заданного состава, его регулирования.

Несмотря на эти недостатки, одностадийные высокотемпературные восстановительные процессы представляют наибольший интерес для решения задач бескоксовой металлургии. По условиям протекания восстановительных процессов и типу применяемых агрегатов на стадии предварительного восстановления железорудных материалов многоступенчатые процессы мало чем отличаются от рассмотренных ранее способов получения губчатого железа. В связи с этим ограничимся рассмотрением одностадийных высокотемпературных процессов прямого получения жидкого металла.

Одностадийные способы прямого получения жидкого металла условно можно разделить на два вида. Первый вид, когда восстановление железорудных материалов протекает в твердой фазе с последующим плавлением и довосстановлением окислов железа из расплава (т. е. по схеме восстановление – плавление). Второй вид, когда восстановление оксидов железа осуществляется из расплава железорудных материалов (т. е. по схеме плавление – восстановление).

Рассмотрим предложенные способы согласно приведенной классификации.

6.3. Одностадийные способы, осуществляемые по схеме «восстановление – плавление»

Процессы подобного типа можно осуществлять в различных агрегатах. Существует ряд предложений по использованию для этих целей трубчатых вращающихся печей, имеющих в разгрузочном конце высокотемпературную зону для плавления восстановленных железорудных материалов. Схема установки для прямого получения жидкого металла с использованием вращающихся печей представлена на рис. 6.4. В качестве рудного сырья можно использовать железную руду или окускованные железорудные материалы. Восстановителем может служить уголь, коксовая мелочь, полукокс.

С помощью горелок, установленных в плавильной зоне вращающейся печи, проводится плавление поступающих сюда восстановительных материалов. Высоконагретые газы из зоны плавления движутся во вращающейся печи навстречу шихте и нагревают ее. Восстановление осуществляется твердым углеродом шихты. Конечным продуктом является чугун. Благодаря повышению температуры в разгрузочном узле печи удельная производительность таких процессов составляет 0,6–0,9 т/(м^3·сут), что в 1,5–2 раза выше, чем при получении губчатого железа во вращающихся трубчатых печах.

Преимуществами одностадийных способов получения жидкого металла в трубчатых вращающихся печах являются возможность использования неподготовленного железорудного сырья, возможность удаления большого количества серы и фосфора при применении высокоосновных шлаков и получения чугуна с низким содержанием кремния и марганца, простота схемы. Недостатком процесса является необхо-

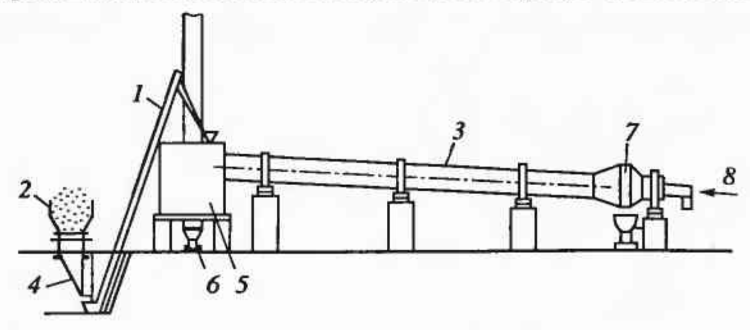


Рис. 6.4. Схема установки с применением трубчатых вращающихся печей (способ Азинкур):

1 – элеватор; *2* – исходная шихта; *3* – вращающаяся печь; *4* – вибропитатель; *5* – пылеуловитель; *6* – сборник пыли; *7* – зона горения топлива и плавления материалов; *8* – горелка

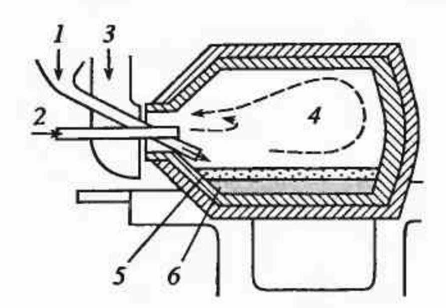


Рис. 6.5. Схема вращающегося конвертера для производства чугуна процессом Доред:

1 – смесь руды и угля; *2* – кислород; *3* – отходящие газы; *4* – горение оксида углерода; *5* – реакционный слой (шлак); *6* – чугун

димость дальнейшей переработки получаемого продукта в сталь. Процессы по схеме восстановление – плавление в одну стадию могут осуществляться в агрегатах и другого типа.

В связи с этим особый интерес представляют одностадийные процессы, в которых восстановление в твердой фазе протекает в среде с максимальным тепловыделением. Роль среды может выполнять жидкий шлак или высокотемпературный факел. Однако в этом случае требуется специальная подготовка шихты, так как ввод железорудных материалов в высокотемпературную среду приводит к преждевременному их расплавлению, образованию железистого шлака, что вызывает износ огнеупорной футеровки агрегата. Применение тонкоизмельченных рудно-угольных смесей, а тем более брикетов или окатышей из них, позволяет осуществить восстановление в твердой фазе без плавления реагентов и продуктов восстановления, несмотря на высокую температуру среды.

Примером осуществления такого способа одностадийного получения жидкого металла является процесс во вращающемся конвертере, получивший название Доред-процесс. Процесс основан на восстановлении измельченной руды или концентрата коксовой мелочью в шлаке при высоких температурах. Шлак в данном случае выполняет функции реакционной среды-теплоносителя. Образующийся при восстановлении монооксид углерода дожигается в конвертере над поверхностью шлака в токе кислорода, что является источником тепла в этом процессе.

Схема процесса представлена на рис. 6.5. Процесс периодический и ведется следующим образом. Во вращающийся конвертер загружается в небольшом количестве коксовая мелочь (или другой твердый восстановитель), которая нагревается до 1300–1350 °С. Затем в конвертер подают измельченную руду, коксик и при необходимости флюс. При дожигании образующегося при восстановлении монооксида углерода температура материалов повышается, происходит восстановление оксидов железа углеродом кокса, плавление с образованием шлака и чугуна.

Вращение конвертера улучшает в нем тепло- и массообменные процессы. Чугун скапливается под слоем шлака, чем предохраняет его воздействие на футеровку вращающегося конвертера. По мере накопления чугуна и шлака проводят их выпуск, после чего цикл повторяется.

К преимуществу Доред-процесса относится возможность регулирования содержания в чугуне Si, Mn, P путем изменения температуры и состава основного шлака. Удельная производительность Доред-процесса в 3–4 раза превышает производительность трубчатых вращающихся печей для получения чугуна.

К недостаткам следует отнести высокое содержание серы в чугуне (до 0,2%), переходящей из топлива, что требует дополнительной десульфурации чугуна вне печи, а также относительно большие потери железа со шлаком (3–5%) и необходимость использования в большом количестве (420–720 $м^3$/т чугуна) технического кислорода. Замена кислорода воздухом не допускается, так как потребность процесса в тепле покрывается только путем дожигания CO.

Руда CO_2
1
Подогретая руда
4
Горячие газы
Уголь, кислород, газ
2
Воздух, кислород
5
3
Сталь и шлак

Рис. 6.6. Схема процесса Циклосталь:

1 – реактор с кипящим слоем; *2* – циклон; *3* – плавильный горн, камера осаждения; *4* – газовая горелка; *5* – вспомогательная горелка

Восстановление рудоугольных смесей может осуществляться также в агрегатах циклонного типа (процесс Циклосталь). Схема такого процесса представлена на рис. 6.6. Тонкоизмельченная руда, известь и уголь тангенциально вдуваются в верхнюю часть циклона струей нагретого рециркулирующего восстановительного газа и кислорода. Также тангенциально в нижнюю часть циклона дополнительно вводится кислород или воздух в количестве, обеспечивающем неполное горение твердого топлива (до CO). При этом создаются условия для восстановления железной руды в циклоне.

Для предварительного подогрева руды и флюса может применяться реактор с кипящим слоем с использованием газа, отходящего из циклона и плавильного горна. Мелкие частицы руды, восстанавливаясь, расплавляются, капли чугуна и шлака, укрупняясь, выпадают из столба газа и собираются в плавильном горне.

Преимуществом циклонных процессов является возможность применения пылеватых руд и концентратов, достижения высокой произ-

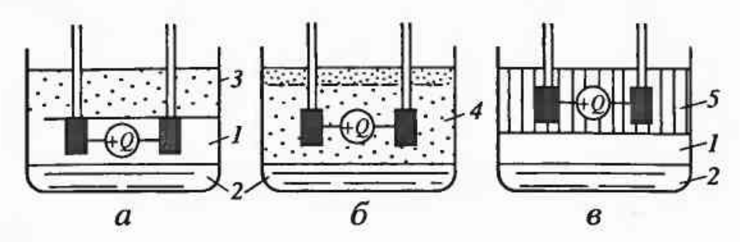


Рис. 6.7. Схема процесса восстановления руд твердым углеродом в печах сопротивления:

а, *б* – угольно-шлаковый кипящий слой; *в* – угольно-рудный кипящий слой; *1* – шлак; *2* – металл; *3* – рудоугольная смесь; *4* – угольно-шлаковый кипящий слой; *5* – угольно-рудный кипящий слой

водительности агрегата. Недостатком – сложность регулировки температурного режима в различных участках объема циклона, что может сопровождаться преждевременным плавлением частиц железорудного материала, образованием железистых шлаков, снижающих срок службы огнеупоров циклона и плавильного горна. Одностадийные процессы, протекающие по схеме восстановление – плавление с применением рудно-угольных смесей, могут осуществляться также в дуговых электропечах. Можно выделить два принципиально возможных варианта организации таких процессов.

Первый заключается в погружении электродов в слой шлака, над которым расположен слой рудоугольной смеси (рис. 6.7). При этом в слое шлака выделяется тепло и образуются газы (CO), которые вспенивают шлак; уровень его повышается, и в шлак вовлекаются частицы рудоугольного слоя. В результате образуется угольно-шлаковый кипящий слой (рис. 6.7, *а*, *б*), представляющий собой гетерогенную систему, состоящую из частиц шлака, угля, плавящей руды, восстановленного железа и пузырьков газа.

Второй вариант (рис. 6.7, *в*) состоит в погружении электродов в рудноугольный слой, расположенный над слоем шлака. В этом случае тепло и газы выделяются в слое шихты, в результате чего образуется угольно-рудный кипящий слой. Примером исполнения процесса по первому варианту является способ Любатти, схема которого представлена на рис. 6.8.

Печь оборудована шестью подвижными электродами и устройством для подачи измельченной рудоугольной смеси. Электроды полностью погружены в слой шлака, но не соприкасаются с ванной металла и загружаемой шихтой. Это предохраняет электроды от разрушения. Шихта, загружаемая на слой шлака, нагревается последним, а также отходящим газом. В слое шихты последовательно протекают процессы нагрева, разложения гидратов и карбонатов, восстановления оксидов железа твердым углеродом и восстановительным газом.

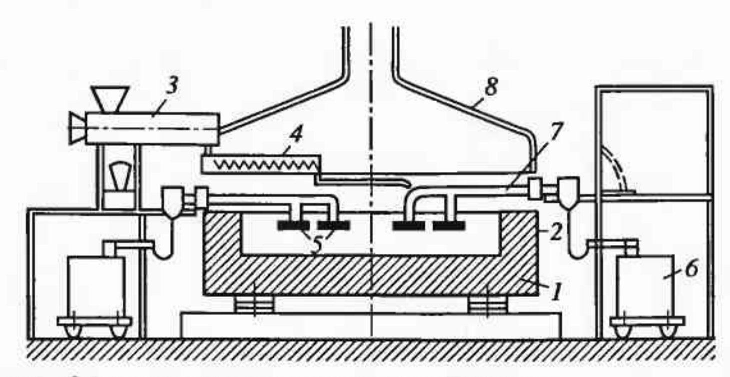


Рис. 6.8. Общий вид печи сопротивления Любатти:
1 – футерованная чаша; *2* – кожух; *3* – смеситель шихты; *4* – питатель; *5* – графитовые электроды; *6* – трансформатор; *7* – медные водоохлаждаемые электрододержатели; *8* – колпак вытяжного устройства

Восстанавливаемая шихта постепенно опускается в результате ее плавления в высокотемпературной зоне, граничащей со слоем шлака.

Образующиеся капли металла проходят через слой шлака и накапливаются на подине печи.

Преимуществом способа Любатти является возможность получения металла с низким содержанием серы (0,01–0,03%) благодаря интенсивному ее удалению во время нагрева, а также возможность десульфурации при прохождении капель металла через слой шлака. В этом процессе можно получать жидкий полупродукт, содержащий 1,3–2,8% С. Регулируя тепловой и шлаковый режимы плавки, можно обеспечить селективное извлечение железа при незначительном восстановлении и переходе в металл Si, Mn и P.

К недостаткам процесса относятся отсутствие необходимых условий для дожигания выделяющегося при восстановлении газа, утилизации его тепла, высокий расход электроэнергии (2200–3225 кВт·ч/т в зависимости от условий плавки).

Процесс по второму варианту с погружением электродов не в шлак, а в рудоугольную смесь, осуществлен в лабораторных условиях. Опыты показали, что благодаря выделяющемуся газу в слое рудоугольной смеси происходит интенсивное перемешивание частиц этого слоя, что обеспечивает быстрый его нагрев, выравнивание температур в объеме слоя, облегчается подвод тепла к различным реакционным участкам. Процесс характеризуется высокой производительностью и значительным колебанием состава получаемого жидкого металла (содержание углерода изменяется от 0,5 до 4%). Известны и другие предположения по осуществлению подобных процессов, которые, однако, не вышли из стадии лабораторного опробования.

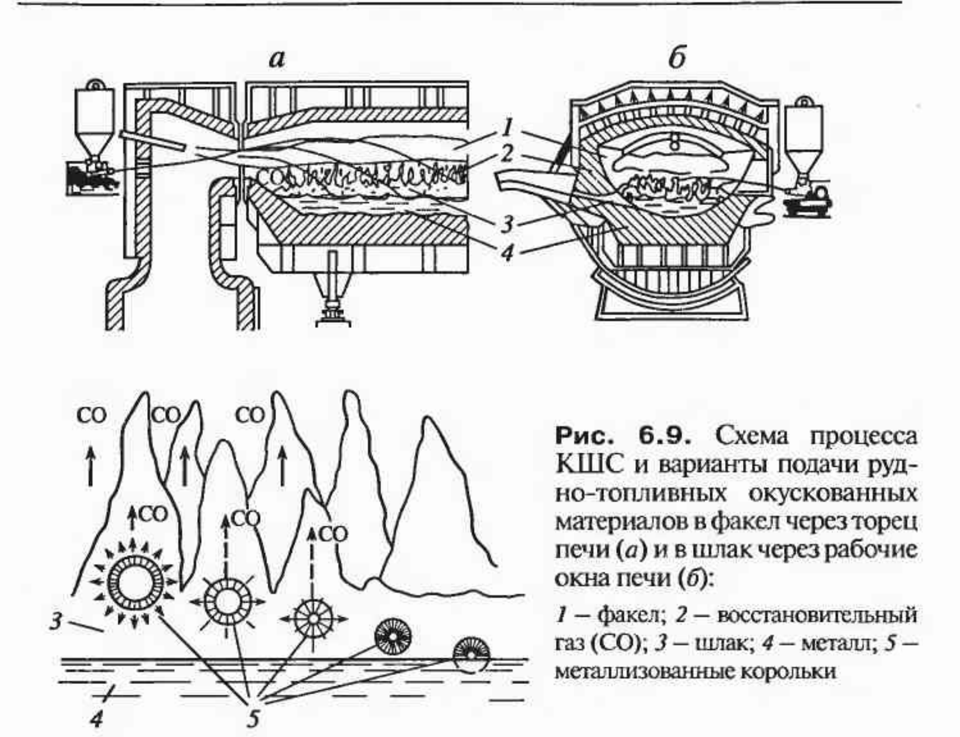


Рис. 6.9. Схема процесса КШС и варианты подачи рудно-топливных окускованных материалов в факел через торец печи (*а*) и в шлак через рабочие окна печи (*б*):

1 – факел; *2* – восстановительный газ (CO); *3* – шлак; *4* – металл; *5* – металлизованные корольки

Все рассмотренные процессы, основанные на использовании рудоугольных смесей, имеют общий недостаток: в разных участках слоя практически невозможно обеспечить одинаковое соотношение частиц руды и твердого восстановителя. Это приводит к неравномерности развития восстановительного процесса в объеме слоя и, соответственно, требует подвода разного количества тепла. Осуществить это в реальных условиях не представляется возможным.

Задача облегчается при использовании рудно-топливных окускованных материалов, в которых при соответствующей подготовке содержание оксидов железа и твердого углерода в объеме практически одинаковое.

В этом случае потребление тепла при развитии эндотермических реакций прямого восстановления будет локализоваться объемами рудно-топливных окатышей или брикетов. Причем подводимое тепло будет обеспечивать развитие реакций прямого восстановления уже при таких температурах, которые значительно ниже температур плавления руды и золы топлива. В связи с этим особый интерес представляют одностадийные высокотемпературные процессы прямого получения жидкого металла, основанные на использовании рудоугольных окатышей или брикетов. Такой процесс предложен в нашей стране и осуществлен в качающейся отражательной регенеративной печи с кипящим шлаковым слоем. Он получил название КШС-процесса (рис. 6.9).

Для получения рудно-топливных окатышей можно использовать тонкоизмельченные рудные материалы (руда, концентрат, окалина) в количестве 72–76%, а также твердые восстановители (уголь, антрацит, полукокс и кокс) – 20–22%. В качестве связующего – каменно-угольный пек в количестве 4–5% всей массы шихты. На грануляторе получают сырые окатыши размером 20–30 мм, которые затем подвергают сушке при 100–250 °С в течение 5–8 ч.

Подготовительные окатыши непрерывно загружают в печь на поверхность расплавленного шлака (1500–1650 °С). Окатыши, имеющие объемную массу 2,44–2,48 г/см^3, частично погружаются в толщу шлака, где происходит их восстановление, которое практически завершается к моменту расплавления окатышей.

Восстановленные окатыши постепенно плавятся, и жидкий металл осаждается из шлака.

Образующийся газ, состоящий из СО и летучих компонентов топлива, вспенивает шлак, что улучшает теплопередачу в системе газ – шлак – металл. Суммарный коэффициент теплопередачи в 3,5–4 раза выше, чем для мартеновского процесса. Восстановительные газы создают непосредственно над поверхностью слоя защитную атмосферу и предохраняют восстановленное железо от окисления.

Дожигание монооксида углерода над кипящим шлаком повышает общую эффективность использования углерода в качестве восстановителя и энергоносителя. Отопление печи осуществляется сжиганием в ее рабочем пространстве мазута или газа, а также дожиганием выделяющегося газа. В таком процессе обеспечивается высокая скорость и степень восстановления, а наличие основных шлаков (основность 1,8) позволяет осуществить селективное восстановление железа и получить металл с содержанием углерода 0,03–1,35%. Степень извлечения железа составляет ~ 90%, содержание железа в шлаке 10–12%.

Процесс КШС можно осуществлять по различным схемам: в одной качающейся отражательной печи, где накопленный в ванне металл в последующем доводится до марочной стали и частично выпускается (монопроцесс), либо в отражательной печи получают жидкий полупродукт с контролируемым содержанием углерода, а доводка металла проводится в электропечи (двухстадийный процесс). Во втором случае операцию перелива полупродукта в электропечь можно сопровождать десульфурацией металла синтетическими шлаками. Удельная производительность процесса КШС составляет 3,2–4,9 т/(м^2·сут), а при использовании кислорода (270–400 м^3/т) она возрастает до 4,5–5,5 т/(м^2·сут).

Преимуществом процесса КШС является возможность непрерывного контроля и регулирования технологических параметров и полу-

Таблица 6.1

Основные показатели высокотемпературных одностадийных процессов

Процесс	Тип шихты	Продукт	Производительность, т/(м³·сут)	Расход на 1 т продукта			
				угля, кг	газа, м³	кислорода, м³	тепла, МДж
Вращающиеся трубчатые печи							
Бассе	Рудоугольная смесь	Чугун	0,6–0,9	610	360*	–	29,31
Штюрцельберг	Рудоугольная смесь	То же	0,9–1,3	1500–2000**	–	–	37,68–41,87
Азинкур	Рудоугольная смесь	–"–	0,8	Нет св.	Нет св.	–	Нет св.
Вращающийся конвертер							
Доред	Рудоугольная смесь	Чугун	3–5	490–737	-	415–724	Нет св.
Отражательная печь							
КШС	Рудоугольные окатыши	Сталь полупродукт	3–5***	432	279 319 кг мазута	122	22,4

* Мазут, кг/т.
** Общий расход угля на восстановление и отопление печи.
*** Производительность, т/(м²·сут).

чения металла с низким содержанием Si, Mn, P, примесей цветных металлов и газов. К недостаткам процесса относится повышенное содержание серы в получаемом продукте (0,058–0,076%), что требует дополнительной обработки металла с целью его десульфурации, а также большие потери железа со шлаком.

Аналогичные процессы разрабатываются во многих странах. Они обладают рядом преимуществ по сравнению с ранее рассмотренными процессами. Для сравнения в табл. 6.1 приведены основные показатели процессов, осуществляемых в трубчатых вращающихся печах, во вращающемся конвертере и отражательных печах. Как следует из данных табл. 6.1, в агрегатах последнего типа восстановление протекает с большей скоростью при меньших затратах угля, топлива и кислорода.

6.4. Двухстадийные способы, осуществляемые по схеме «восстановление – плавление»

6.4.1. Процесс Corex

Процессы с предварительным восстановлением железа в твердой фазе и довосстановлением в жидкой фазе появились вследствие неудачных попыток создания плавильно-восстановительного одностадийного процесса, а также успешного развития технологий твердофазного восстановления, продуктом которых является губчатое железо.

Важнейшим этапом, изменившим отношение металлургов к бескоксовым способам получения жидкого чугуна, стало промышленное внедрение процесса Corex, разработанного фирмами «Korf Engineering GmbH», Германия, и «Voest Alpine Industrieanlagenbau AG» (VAI), Австрия. Первые опыты по реализации процесса провели на заводе Badische Stahlwerke AG, Германия, в 1977 году. Детальное освоение технологии прошло в период 1981–1987 годов (10 кампаний, 6000 ч работы) на пилотной установке мощностью 70 тыс. т чугуна в год в г. Келе, Германия. В конце 1989 году был введен в эксплуатацию первый промышленный комплекс Corex-1000 с фактической производительностью 315 тыс. т чугуна в год на заводе фирмы «Iscor» в Претории, ЮАР.

К настоящему времени процессом Corex произведено более 6 млн. т чугуна. Действующие компании Corex: ЮАР, – 0,65 млн т/год; Индия, – 0,8 млн т/год; Ю. Корея – 0,8 млн т/год.

В этом процессе восстановителем и источником тепла является уголь. Установка (рис. 6.10) имеет два расположенных друг над другом реактора: нижний плавильный реактор, в котором также регенерируется восстановительный газ, и верхний восстановительный реактор – шахтная печь, в которой получают губчатое железо. Плавильный реактор является основным агрегатом установки. Он представляет собой угольный газификатор с вихревым слоем. Загружаемый в реактор уголь (0–50 мм) горит в нижней части реактора, где расположен пояс кислородных фурм, в кипящем слое в токе вдуваемого кислорода, при этом температура достигает 2500 °С.

Рабочее пространство реактора-газификатора можно разделить на несколько зон (рис. 6.11).

Верхняя часть плавильного газификатора выполнена в виде камеры «успокоения». В этой зоне из вихревого слоя осаждаются мелкие частицы твердого топлива, чем предотвращается их вынос газовым потоком. Здесь же осуществляется газификация твердого топлива. Образующийся газ, содержащий 90–95% CO и H_2 (H_2/CO ~ 0,3) и 1–5% CO_2,

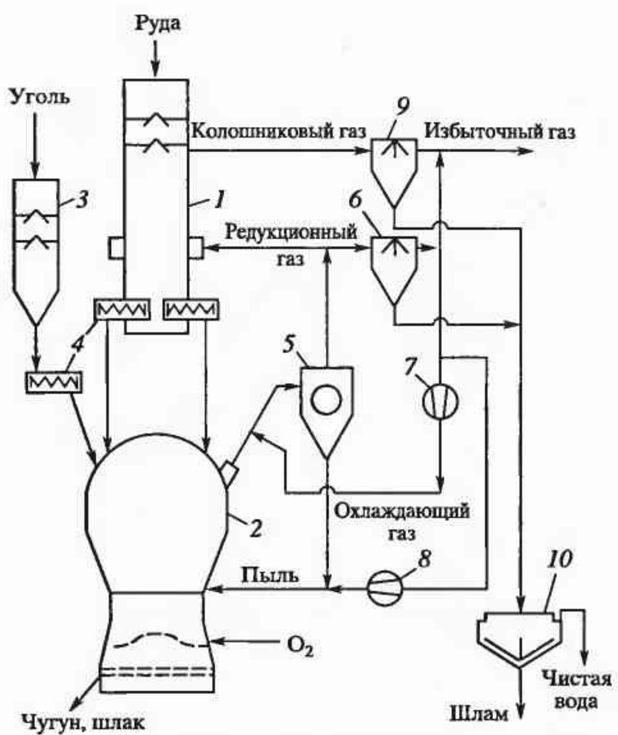


Рис. 6.10. Схема установки прямого получения жидкого металла по способу Corex:

1 — восстановительная шахтная печь; *2* — плавильный газификатор; *3* — бункер для угля; *4* — шнеки; *5* — циклон; *6* — холодильник; *7* — нагнетатель охлаждающего газа; *8* — нагнетатель рабочего газа; *9* — скруббер колошникового газа; *10* — сгуститель

а также немного азота, разбавляется охлажденным газом того же состава и после очистки с температурой 800–900 °С вдувается в шахту, обеспечивая в ней степень металлизации рудных материалов до 93%. Через эту зону проходит поток загружаемых сверху шихтовых материалов и угля. Ниже верхней зоны в угольном слое происходит испарение влаги, пиролиз угля и начинается довосстановление металлизованной шихты.

Затем расположена зона, где протекает только незначительная газификация угля остаточными количествами влаги и CO_2. Здесь происходит плавление шихты и завершается восстановление железа из расплава.

Науглероживание железа начинается в верхней восстановительной шахте и завершается в нижнем реакторе-газификаторе.

Плавление металла происходит в нижнем конце вихревого слоя вблизи кислородных форсунок. При этом образуется чугун, содержа-

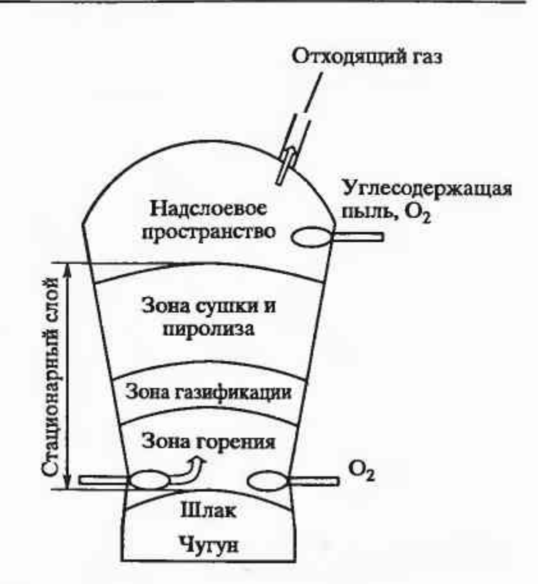


Рис. 6.11. Схема рабочего пространства реактора-газификатора Corex

щий до 4% С, 0,4–2,5% Si и 0,02–0,1% S. Содержание фосфора зависит от состава угля и рудного материала. Температура жидкого чугуна и шлака составляет 1450–1550 °С. Удельная потребность в кислороде составляет 500–600 м^3/т чугуна. Потребность в угле зависит от его качества и равна 950–1050 кг/т чугуна.

Избыточный газ после шахтной печи (35–45% СО, 35–45% CO_2, 15–20% H_2, 1–3% N_2, 1–4% CH_4) с теплотворной способностью 6,7–8,0 МДж/нм^3 может использоваться для собственных нужд завода (производство электроэнергии; в установке металлизации после очистки от CO_2, для нагрева установок в комплексе чугун – сталь, в химической промышленности).

Уловленная в циклонах пыль из газа, содержащая уголь и железо, вдувается в реактор-газификатор, что снижает расход материалов на процесс. Кроме этого, применение мелкой железной руды (в количестве 10–12% от всей металлошихты), которая загружается в плавильную печь-газификатор через загрузочные устройства для угля, приводит к сокращению расхода топлива и кислорода на процесс. Так на модуле Corex в Индии при использовании рудной мелочи были достигнуты минимальный расход кислорода (518 м^3/т) и минимальный расход угля (993 кг/т), а суточная производительность – 3065 т/сут.

Практика работы установок Corex показала, что добавка кокса (10–15%) к загружаемому в реактор-газификатор углю повышает их производительность. Наличие кокса в угольной насадке способствует увеличению зоны горения, улучшению передачи тепла к располагающимся непосредственно под этой зоной шлаку и металлу. Кокс, в основном, используют перед пусками и остановками агрегата, а также

Таблица 6.2

Типичные расходные величины процесса Corex (на 1 т чугуна)

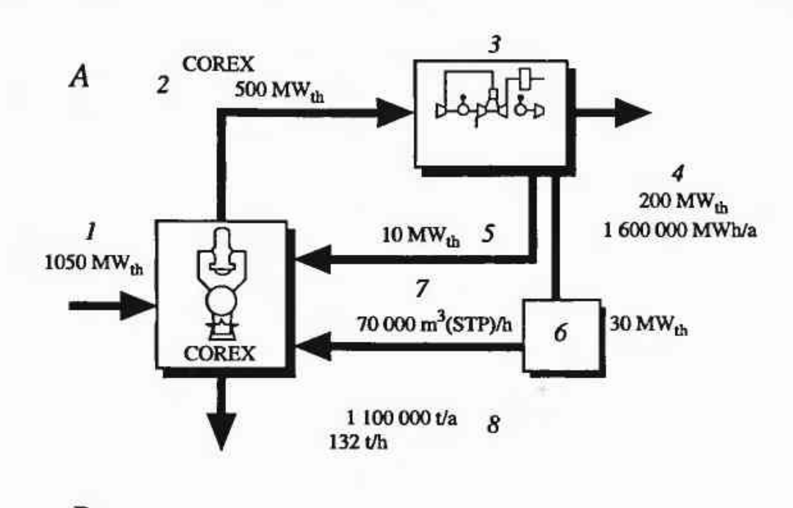
Материалы, продукты и т. д.	Расход	Выход	Единицы измерения
Уголь	980		кг
Окатыши	1480		кг
Известняк	112		кг
Доломит	130		кг
Кислород	540		$м^3$
Азот	80		$м^3$
Электроэнергия	75		кВт·ч
Пар	15		кг
Другие топлива	0,5		ГДж
Вода	1,5		м
Огнеупоры	1,5		кг
Трудозатраты оперативного персонала	0,14		чел.·ч
Затраты на обслуживание	4–6		дол. США
Гранулированный шлак		315	кг
Колошниковый газ		13,2	ГДж

для стабилизации процесса при недостатке кислорода. Однако даже применение сравнительно небольшого количества кокса снижает преимущества процесса.

Типичные для процесса Corex расходные величины приведены в табл. 6.2.

Использование избыточного энергетического потенциала отходящего из шахтного реактора газа необходимо для улучшения экономических показателей процесса Corex. На рис. 6.12 представлена концептуальная схема модуля Corex С-3000 в комбинации с тепловой электростанцией (А), работающей на отходящем газе шахтного реактора и такого же модуля, работающего в комбинации с модулем Midrex (В). Количество вырабатываемой электроэнергии превышает потребность в ней процесса Corex (включая электроэнергию для производства кислорода). Подобная схема реализована на металлургическом заводе JVSL в Индии, где, кроме того, отходящий газ используется для обжига окатышей на фабрике окомкования, производящей окатыши для модуля Corex. Технологическая схема комбинации модулей Corex и Midrex, реализованная на металлургическом заводе в ЮАР, представлена на рис. 6.13.

В нижней части плавильной печи-газификатора Corex образуется коксовая насадка, наличие которой обусловливает получение в этом процессе чугуна, практически не отличающегося от доменного чугуна по содержанию углерода, кремния и серы, а также и по температуре.



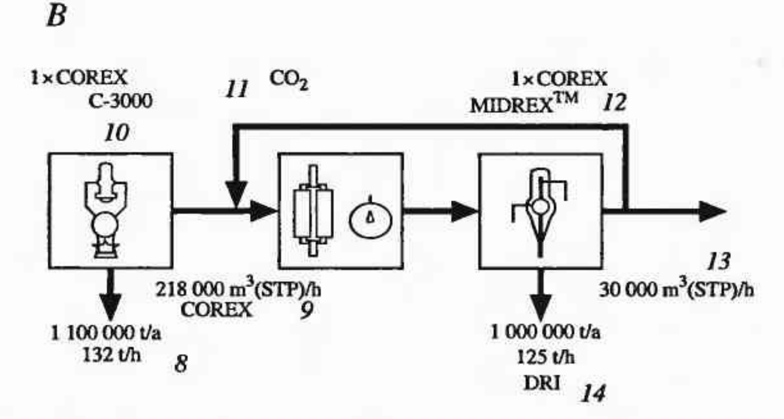


Рис. 6.12. Расчетный баланс металла и энергии в схемах комбинации модуля Corex C-3000 с тепловой электростанцией (*A*) и модулем Midrex (*B*):

1 – уголь, МВт/т; *2* – избыточный отходящий газ, МВт/т; *3* – электростанция с комбинированным циклом; *4* – электроэнергия на продажу, МВт или МВт·ч/год; *5* – электроэнергия, МВт; *6* – кислородный блок, МВт; *7* – кислород, м^3/ч; *8* – чугун, т/год, т/ч; *9* – отходящий газ, м^3/ч; *10* – модуль Corex C-3000; *11* – очистка газа от CO_2 и нагрев; *12* – модуль Midrex, работающий на отходящем газе модуля Corex; *13* – газ на продажу, м^3/ч; *14* – ГЖ, т/ч или т/год; *A* – производство электроэнергии на отходящем газе процесса Corex; *B* – комбинация производств чугуна и ГЖ

Для обеспечения нормальной работы агрегата в период его пуска вместо угля используют кокс. Кокс загружают также перед остановкой агрегата. Работа агрегата Corex без кокса требует точного регулирования теплового состояния печи-газификатора, так как образующийся из угля полукокс имеет меньшую прочность, меньшие размеры кусков и менее однороден по размеру по сравнению с коксом. Все это требу-

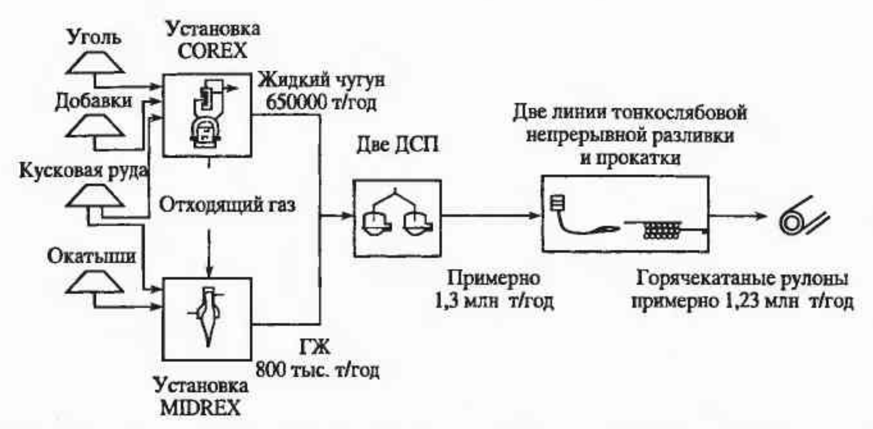


Рис. 6.13. Технологическая схема комбинации процессов Corex и Midrex на заводе Saldanha Steel в ЮАР

ет обеспечения более высокой степени металлизации ГЖ, получающегося в шахтном восстановительном реакторе агрегата Corex, более равномерного распределения газового потока, оптимизации высоты слоя коксовой насадки в печи-газификаторе и расхода вдуваемого кислорода. В связи с этим к физико-химическим свойствам углей, в частности к реакционной способности, горячей прочности и к гранулометрическому составу углей, используемых в процессе Corex, предъявляются требования, качественно аналогичные требованиям к физико-химическим свойствам доменного кокса.

Наиболее подходящий для процесса Corex уголь должен обладать следующими свойствами:

Содержание нелетучего углерода	55–65%
Содержание летучих веществ	25–35%
Содержание золы	< 12%
Содержание серы	< 0,5%
Теплотворная способность	> 7000 ккал/кг
Реакционная способность, CRI	< 35%
Горячая прочность, CSR	> 40%
Средний размер кусков	20–30 мм

В табл. 6.3 приведены характеристики чугуна, получаемого на доменных печах завода и в агрегате Corex на фирме «Posco», а также некоторые условия работы, влияющие на состав чугуна.

Однако этот процесс тоже не решает проблемы бескоксовой металлургии. Получаемый полупродукт (чугун) требует дальнейшего передела в сталь. Производительность процесса в целом ограничивается производительностью шахтной восстановительной печи (для получе-

Таблица 6.3

Характеристики доменного и Corex чугунов на заводе фирмы «Posco»

Качество чугуна	Доменная печь	Corex
Температура, °С	1497–1517	1485–1525
[C],%	4,8	4,7
[Si], %	0,16–0,71	0,39–1,31
[S], %	0,005–0,031	0,006–0,032
Приход серы в печь, кг/т	2,75	4,7–6,0
Расход флюсующих добавок, кг/т	1,6	271
Теоретическая температура горения топлива на фурмах, °С	2200	3300
Содержание золы в коксе/угле	11,0–11,4	13,6–20,4

ния степени металлизации рудных материалов 90–93% требуется их пребывание в печи ~ 7–9 ч).

Принципиальным недостатком этих и других аналогичных процессов является зависимость производительности агрегата от скорости восстановления железорудных материалов в твердой фазе, которая, в свою очередь, определяется температурным уровнем процесса. Существенное повышение температур в рассмотренных агрегатах невозможно из-за слипания материалов и настылеобразования.

Недостатком технологии Corex является также необходимость окускования пылеватых руд. Использование шахтной печи требует кусковой руды, окатышей или агломерата, что связано со значительными затратами. Процессом Corex нельзя перерабатывать также пылевидные металлургические отходы (разработчики процесса планируют провести опыты с целью выяснить возможность подачи непосредственно в реактор-газификатор неподготовленных пыли и шлама). Кроме того, установка Corex – достаточно сложный агрегат: необходимы системы охлаждения и сухой очистки от пыли газов, выходящих из реактора-газификатора и направляемых в шахтную печь; требуются две раздельные системы шихтоподачи (для угля и железосодержащей шихты) и система перегрузки губчатого железа в реактор-газификатор; необходима надежная герметизация, так как процесс осуществляется под давлением. Для вдувания в реактор-газификатор вместе с кислородом твердых добавок (пыль собственного производства, угольные частицы и пылеватая руда) применяется сложная пневматическая система. Процесс Corex реализуется в двух отдельных агрегатах, согласование работы которых усложняет эксплуатацию (особенно на стадиях запуска и остановки, а также при возможных нарушениях технологии).

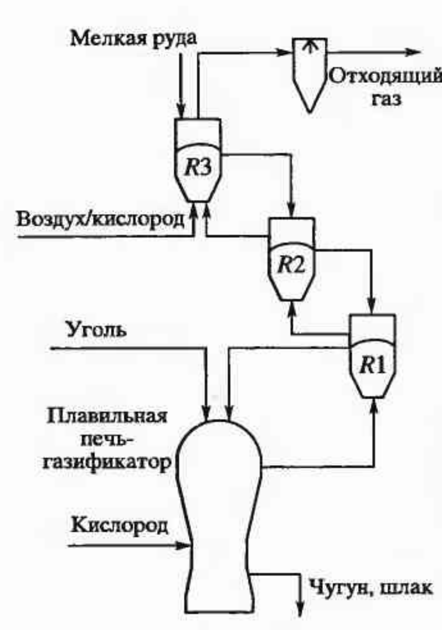


Рис. 6.14. Схема процесса Finex

Развитием процесса Corex является разработанный совместными усилиями исследовательского центра фирмы «Posco» (RIST) и фирмы «VAI» процесс Finex, в котором используется мелкое (крупность до 8 мм) железорудное сырье. Процесс Finex включает трехстадийное предварительное восстановление руды в реакторах с кипящим слоем и последующее получение чугуна из частично металлизованного сырья в печи-газификаторе (рис. 6.14). Процессы в печи-газификаторе агрегата Finex практически не отличаются от таковых в процессе Corex.

Во всех реакторах кипящего слоя используется восстановительный газ из печи-газификатора, последовательно проходящий через все три реактора. В реакторе нагрева руды необходимую температуру газа обеспечивают дожиганием газа из реактора предварительного восстановления подаваемым кислородно-воздушным дутьем. В отличие от процесса Corex в процессе Finex не используются кусковая руда, окатыши или агломерат.

Процесс Finex успешно прошел испытания на установке производительностью 15 т металла в сутки на заводе Pohang фирмы «Posco». Сооружена установка мощностью 55 тыс. т/год, планируется сооружение демонстрационной установки производительностью 720 тыс. т/год.

Несмотря на лучшие по сравнению с процессом Corex расчетные экономические параметры, процесс Finex более сложный, что вызывает сомнения в его хорошей управляемости и технологичности. Учитывая быстрый прогресс и очевидные преимущества технологий с преимущественным или полностью жидкофазным восстановлением железа, нельзя прогнозировать широкого распространения процессов, подобных Corex и Finex.

6.4.2. Процесс Dios

Процессы преимущественно жидкофазного восстановления железа появились в результате попыток лучше сбалансировать энергохимическую работу двух стадий — восстановления и плавления.

В этой группе современных технологий (Dios, AISI, CCF, Hismelt) незначительное (не более 30%) твердофазное восстановление, иногда с плавлением (процесс CCF) железосодержащей шихты, выделено в отдельную стадию и проводится в специальном агрегате. Окончательное восстановление оксидов железа осуществляется в плавильно-восстановительных реакторах – печах жидкофазного восстановления. Восстановление оксидов железа из шлака осуществляется углем и углеродом образующегося чугуна. Как правило, в этих процессах (кроме первого варианта процесса AISI на окатышах) используют неокускованное, но подготовленное железосодержащее сырье.

Для обеспечения теплом шлаковой ванны, в которой происходит довосстановление, необходимо частично дожигать газ над ней или в ее объеме. Дожигание газа в плавильно-восстановительном реакторе – характерное отличие процессов преимущественно или полностью жидкофазного восстановления железа. Степень дожигания характеризуется отношением $(CO_2 + H_2O)/(CO_2 + H_2O + CO + H_2)$. Для предварительного восстановления используют отходящий из печи жидкофазного восстановления газ, с более низким восстановительным потенциалом, чем у газа из реактора-газификатора процесса Corex.

При работе установок рассматриваемого типа должна быть решена задача уменьшения влияния на процесс колебаний производительности печи жидкофазного восстановления, чтобы не возникало рассогласования с загрузкой руды в систему подогрева и предварительного восстановления. Практически все установки преимущественно жидкофазного восстановления работают при повышенном давлении и нуждаются в герметизации. Повышенное давление в агрегатах кипящего слоя для предварительного подогрева и восстановления мелкого железосодержащего сырья необходимо для интенсификации процесса восстановления, а также для снижения пылевыноса.

Процесс Dios был разработан в Японии Федерацией чугуна и стали и Центром использования угля при поддержке Министерства внешней торговли и промышленности. Предварительные исследования (1988–1991 гг.) вели на 100-тонном реакторе жидкофазного восстановления, переделанном из 170 т конвертера, на заводе фирмы Nippon Steel Corp. Впервые процесс был реализован на полупромышленной экспериментальной установке с номинальной мощностью 180 тыс. т чугуна в год в 1993 году на заводе Кэйхин фирмы «NKK» (Япония). В разное время в проекте принимали участие восемь японских сталеплавильных объединений.

Технологическая схема процесса Dios представлена на рис. 6.15. Процесс трехстадийный. Он предусматривает стадию предварительного подогрева (до 600 °С) смеси мелкой руды (< 8 мм) и возврата пыли

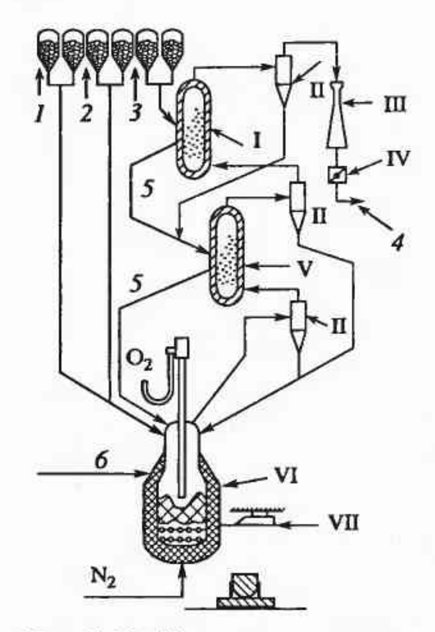


Рис. 6.15. Технологическая схема процесса Dios:

I – агрегат подогрева руды; II – циклоны; III – скруббер с трубами Вентури; IV – регулятор давления; V, VI – агрегаты предварительного твердофазного и жидкофазного восстановления соответственно; VII – машина для вскрытия и забивки летки; *1* – уголь; *2* – флюс; *3, 5* – руда; *4* – отходящий газ установки; *6* – пылеуголь для газового реформирования

в реакторе псевдоожиженного слоя (диаметр 2,7 м, высота 5 м), куда поступает очищенный в циклоне газ из агрегата предварительного восстановления. Руда из агрегата подогрева поступает в реактор (диаметр 2,7 м, высота 8 м) предварительного восстановления в псевдоожиженном слое (степень восстановления – 27–30% при рабочей температуре 780 °C). Твердофазное восстановление в этом реакторе осуществляется очищенным в циклоне газом, поступающим из агрегата жидкофазного восстановления железа.

Реактор жидкофазного восстановления напоминает кислородный конвертер (диаметр 3,7 м, высота 9,3 м), работающий под давлением $2 \cdot 10^5$ Па. Кислород вдувается в конвертер сверху через водоохлаждаемую форму. Выделяющийся монооксид углерода дожигается кислородом во вспененном шлаке, степень дожигания составляет 45–50%.

Разработчики процесса Dios выделяют в шлаковой ванне две характерные зоны: вспененного шлака в верхней части ванны и «плотного» шлака непосредственно над ванной металла. Соотношение высот этих зон определяется положением фурмы, количеством шлака в шлаковой ванне и массовым содержанием в ней частиц угольного остатка. Восстановление оксидов железа происходит преимущественно в зоне «плотного» шлака, а в зоне вспененного шлака преобладают процессы горения монооксида углерода и угля. В зоне плотного шлака сосредоточено основное количество капель металла и ококсованных частиц угля. Температура верхней части шлаковой ванны на 100–150 °C выше, чем в нижней. Продукты плавки периодически выпускают через летку диаметром 70 мм, выполненную в цилиндрической части реактора.

В процессе Dios для улучшения подвода тепла к металлической ванне применен донный барботаж азотом, подаваемым через несколь-

ко фурм, расположенных в центральной части подины. При этом интенсифицируется процесс восстановления железа.

Геометрические размеры характерных зон в рабочем пространстве опытного реактора Dios следующие: при диаметре ванны 3,7 м и высоте реактора 9,3 м глубина барботируемой ванны металла составляет ~ 1 м. Толщина слоя «плотного» шлака, барботируемого газообразными продуктами восстановления, пиролиза и сушки угля, газами из ванны металла, – 0,7–0,8 м (можно ожидать, что в этом слое газосодержание составляет ~ 50%). Толщина слоя вспененного шлака, образующегося при поступлении в эту зону газов из двух нижележащих зон, а также продуктов горения (дожигания), – 0,7 м (газосодержание в этом слое 70–90%). Поверхность ванны отстоит от подины на 2,4–2,6 м. Толщина слоя шлака в спокойном состоянии ориентировочно составляет 0,5 м.

В период испытаний распределение температуры по зонам было следующим: в ванне металла и слое «плотного» шлака около 1500 °С, во вспененном шлаке около 1600–1650 °С, в надслоевом пространстве 1700–1900 °С. Содержание FeO в шлаке достигало 4–5%, содержание углерода в чугуне 3–4%. Интенсивность верхней кислородной продувки составляла около 1000 $м^3/(м^2 \cdot ч)$ при средней удельной производительности 1,55 $т/(м^2 \cdot ч)$. В ходе испытаний выплавлено 21000 т металла.

В процессе использовали мелкую руду (0,1–8 мм), содержащую 63–68% Fe и уголь крупностью 0,1–30 мм с содержанием связанного углерода 50–80% и летучих веществ 15–40%.

Получаемые чугун и шлак отличаются по составу от продуктов доменной плавки содержанием FeO в шлаке, содержанием кремния и марганца в чугуне (табл. 6.4 и 6.5).

Отсутствие коксовой насадки в плавильно-восстановительной печи Dios и окисленный шлак (3,8–7,7% FeO) препятствуют восстановлению кремния и марганца в чугун и способствуют преимущественному переходу фосфора в шлак.

Таблица 6.4

Химический состав шлаков доменного и Dios процессов

Компонент шлака	Содержание, %	
	Доменный шлак	Шлак Dios
FeO	< 1,0	3–6
SiO_2	30–35	25–30
CaO	36–45	28–35
Al_2O_3	10–20	10–20
MgO	6–10	10–15
CaO/SiO_2	1,0–1,3	1,0–1,3

Таблица 6.5

Химический состав чугунов доменного и Dios процессов

Компонент чугуна	Содержание %	
	Доменный чугун	Чугун Dios
C	4,3–4,7	3,0–3,5
Si	0,3–0,5	< 0,05
Mn	0,2–0,5	0,05–0,1
S	< 0,05	< 0,05
P	0,1–0,15	0,05–0,01

Расход топлива, полученный в плавках на пилотной установке, тесно связан с производительностью печи. При производительности печи 20–25 т/ч расход угля (с низким содержанием летучих веществ) достигая уровня 800–900 кг/т; при производительности 5–10 т/ч – 1600–1800 кг/т (уголь с высоким содержанием летучих веществ). Раз-

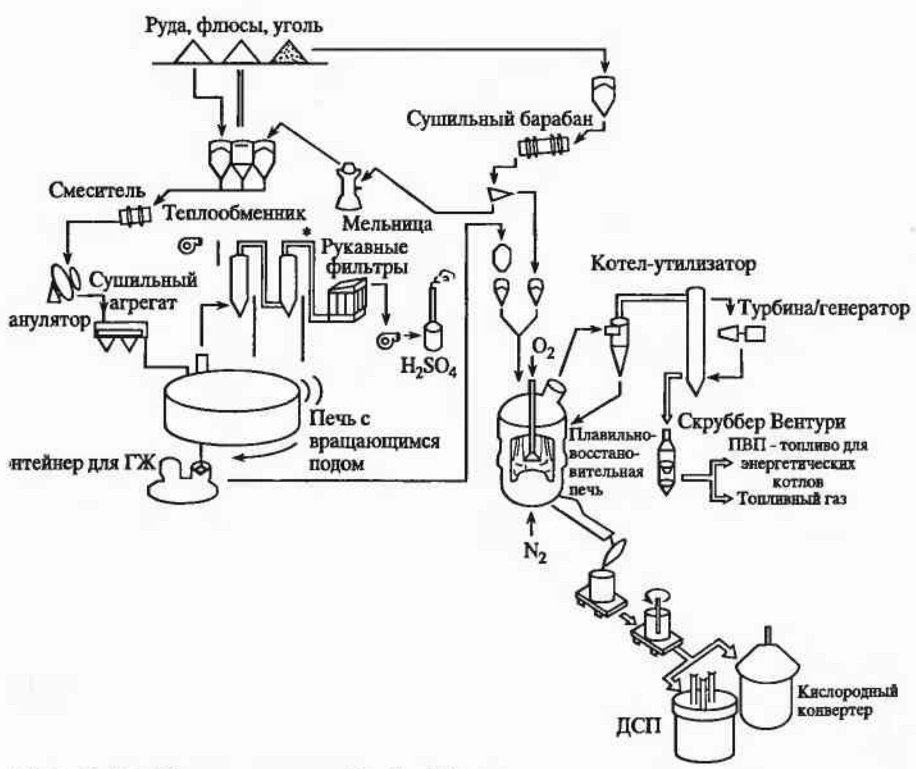


Рис. 6.16. Схема процесса Duplex-Dios

работчики считают возможным создание модуля Dios производительностью до 3000 т/сут, который может конкурировать с доменными печами объемом около 1000 м^3. По расчетам NKK Corporation, капитальные вложения на строительство завода Dios производительностью 6000 т чугуна в сутки (два модуля по 3000 т/сут) на 35% меньше капитальных затрат на строительство доменного цеха аналогичной производительности. Себестоимость чугуна Dios на 19% ниже себестоимости доменного чугуна, потребление энергии ниже на 4%, а выбросы CO_2 ниже на 5%, чем в доменном производстве.

Кроме этого, предлагается модуль Dios с одной или двумя печами с вращающимся подом – Duplex-Dios (рис. 6.16). Производительность таких модулей может достигать 1,0–1,5 млн т в год.

Похожим на процесс Dios является процесс AISI, разработанный Американским институтом чугуна и стали. Главное отличие заключается в том, что используются железорудные окатыши, которые предварительно восстанавливаются в шахтном реакторе отходящим газом из плавильной печи. На основе результатов на пилотной установке был разработан проект установки мощностью 400000 т/год.

6.4.3. Процесс Hismelt

В процессе Hismelt (Австралия) восстановление железа из шлака осуществляется преимущественно углеродом, растворенным в чугуне. Подобные технологии весьма привлекательны из-за высоких скоростей восстановления оксидов железа из шлака углеродом, растворенным в металле. Однако до последнего времени считалось, что получение полупродукта указанным способом связано с непреодолимыми техническими и технологическими трудностями. Основанием для этого являлось неудачное освоение процессов В. Ремина, Eketorp-Vallak, Dored. Jet и др. Главные из этих трудностей – стойкость футеровки, обеспечение постоянного опережающего науглероживания железа.

На рис. 6.17 представлена технологическая схема двухстадийного процесса Hismelt, работающего с подогревом и частичным восстановлением руды в реакторах с кипящим слоем и с полной утилизацией тепла отходящих газов.

Процесс может использоваться и как одностадийный жидкофазный процесс, каковым он был и опробован в пилотной установке.

При работе по двухстадийной схеме железосодержащие материалы после предварительного восстановления, дробленый уголь и флюс инжектируются струями азота в ванну металла через наклоненные в сторону подины водоохлаждаемые фурмы, расположенные по пери-

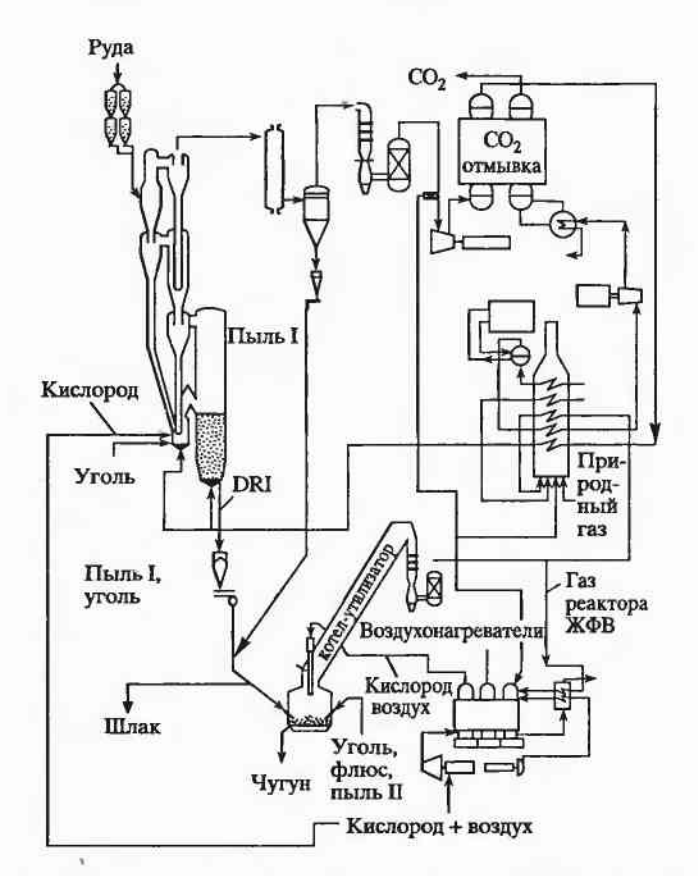


Рис. 6.17. Технологическая схема процесса Hismelt с использованием процесса Circofer на стадии предварительного твердофазного восстановления (степень металлизации 85%)

метру реактора. На фурмах образуется стойкий шлаковый гарнисаж, что обеспечивает их долговременную безопасную эксплуатацию.

При работе по двухстадийной схеме тепло отходящих газов используется для нагрева дутья, сушки, подогрева и предварительного восстановления шихтовых материалов. Плавление и довосстановление шихты осуществляются в вертикальном реакторе диаметром 2,7 м с подачей сверху обогащенного кислородом (22–29%) и нагретого до 1200 °С дутья через вертикальную фурму для дожигания газов (рис. 6.18). Степень дожигания газов составляет 50%. Купольная часть реактора выполнена из водоохлаждаемых панелей. Руда и уголь вдуваются в расплав через наклонные к вертикальной оси реактора фурмы, расположенные по окружности в боковых стенках реактора.

В рабочем пространстве реактора выделяют четыре зоны.

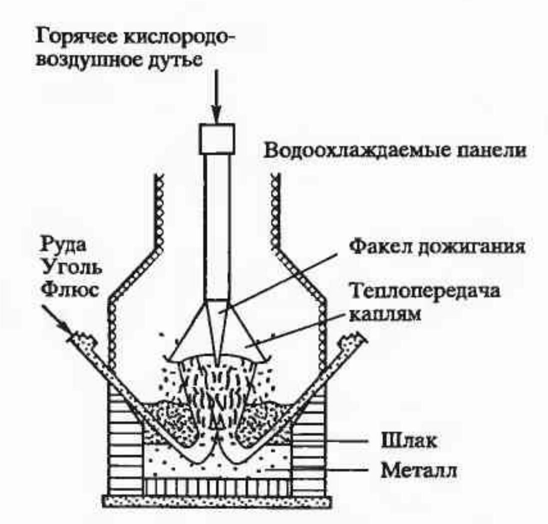


Рис. 6.18. Реактор жидкофазного восстановления процесса Hismelt

Зона инжекции – зона газожидкостной струи, образуемая у сопла фурмы. В ней вдуваемая в шлак смесь твердых шихтовых материалов практически не прогревается (химическими превращениями в этой зоне можно пренебречь).

Зона прогрева шихты и пиролиза угля. Проходя эту зону, угольные частицы за доли секунды претерпевают быстрый нагрев, сушку и пиролиз, при этом выделяются H_2, CO, N_2, углеводороды, сажа.

Зона внедрения шихты в ванну металла. В этой зоне значительная часть угольных частиц и основная часть частиц железосодержащего сырья и флюса в струе газа-носителя внедряется в ванну металла. Вокруг частиц практически мгновенно образуется газовая оболочка. В угольных частицах завершается пиролиз, идет восстановление железа, они вовлекаются в крупные газовые пузыри, генерируемые в металлической ванне от протекания процессов восстановления. Плавящиеся частицы сырья интенсивно реагируют с углеродом, растворенным в металле, и также находятся в газовой оболочке. Значительный поток шлака вовлекается струями в объем ванны металла, капли шлака активно взаимодействуют с чугуном (концентрация FeO в шлаке составляет 5–6% по массе). Поэтому в средней и верхней зонах ванны металла идет интенсивный барботаж не только струями инжекционных фурм, но и восстановительными газами. Восходящий поток этих газов поглощает и выносит некоторое количество частиц угольного остатка в шлаковую ванну. В нее же выносятся капли шлака. Из-за большой интенсивности газовыделения металлическая ванна и слой шлака находятся в состоянии турбулентного движения. Фактически большая часть ванны металла и слой шлака представляют собой шлакометаллическую эмульсию.

За время пребывания в этой зоне угольные частицы участвуют, так же как и сажа от пиролиза, в науглероживании металла. Значительное содержание серы в металле существенно уменьшает скорость растворения углерода. Однако науглероживание железа протекает достаточно эффективно, что обеспечивает получение металла с содержанием углерода до 3,5–4,5%.

Восстановительный потенциал в основной реакционной зоне поддерживают на достаточно низком уровне (содержание оксидов железа в шлаке 3–6%). При этом около 80–95% фосфора шихты переходит в шлак, металл практически не содержит кремния, содержание марганца также невелико (0,01–0,20%).

Зона дожигания совмещена с зоной горения/газификации угля. В надслоевом пространстве происходит горение/газификация определенного количества угольных частиц и сажи, которые выносятся из ванны струями газа, оставшиеся частицы угля уносятся из реактора в систему газоочистки.

Высокоинтенсивное перемешивание шлака и металла приводит к «фонтанированию» шлака в местах выхода из расплава газа-носителя, образованию большого количества брызг и всплесков преимущественно шлаковой фазы. При этом боковая поверхность реактора и его свод интенсивно омываются шлаком. Образуется твердый шлаковый гарнисаж, по которому в ванну стекает шлаковая пленка. Таким образом, в зоне дожигания постоянно существует чрезвычайно развитая тепловоспринимающая поверхность шлака, что обеспечивает необходимую передачу тепла из зоны дожигания к жидкой ванне. Разработчики процесса Hismelt назвали зону шлаковых фонтанов и брызг «зоной переноса», очевидно, по механизму передачи тепла в ванну из зоны дожигания.

Над ванной металла находится сравнительно высокий слой шлака, что позволяет избежать окисления фонтанирующего металла в зоне дожигания газов. Уменьшение толщины шлакового слоя недопустимо. Процесс ведется под давлением 0,5–1,0 атм.

Высокое содержание FeO в шлаке (3–6%) является причиной низкого содержания кремния и марганца и высокого содержания серы в металле и высокой (80–95%) степени перехода фосфора в шлак.

В зависимости от вида используемых сырьевых материалов производительность опытного агрегата составляет 50000–100000 т/год. За период с февраля 1997 по июнь 1999 года новый агрегат Hismelt проработал 132 дня и выплавил 22100 т чугуна при использовании угля с содержанием углерода от 50 до 73,2%, золы от 4,8 до 12% и летучих от 9,8 до 38,5%, а также коксовой мелочи. В качестве железорудных материалов использовали: мелкую руду с содержанием железа 61% и мелкую фосфористую руду с содержанием 62,4% Fe и 0,12% P, сталеплавиль-

Таблица 6.6

Капитальные затраты на строительство доменных печей и модулей Hismelt различной мощности

Агрегат	Производительность, млн т/год	Капитальные затраты, дол. США	
		млн $	$/т·год
Доменная печь 1	1,09	355	326
Доменная печь 2	2,36	880	373
Hismelt 1	0,50	155	310
Hismelt 4	1,50	286	191

ные шламы (53,3% Fe, 10% C) и губчатое железо (90,5% Fe, 84,2% – степень металлизации). Шлак и металл удаляются из агрегата через отдельные летки, металл непрерывно выходит из агрегата в копильник. Окислительный характер шлако-металлической ванны обеспечивает перевод фосфора в шлак до 80–95%. Типичный состав получаемого чугуна, %: 4,1–4,5 C; 0,02–0,06 Mn; 0,02–0,04 P;0,05–0,15 S. Температура чугуна 1400–1500 °C. Производительность агрегата можно варьировать в пределах 100–450%, изменяя долю металлизованной шихты и степень обогащения дутья кислородом.

Сравнение капитальных затрат на производство чугуна в агрегатах Hismelt и доменных печах (табл. 6.6), а также расходов сырья и топлива для агрегатов различной мощности, (табл. 6.7), демонстрирует эко-

Таблица 6.7

Стоимость сырьевых материалов, топлива, трудозатрат и технического обслуживания

Материал	Единицы измерения	Стоимость, дол. США
Кокс	т	120
Уголь	т	40
Кусковая руда	т	30
Мелкая руда	т	25
Металлургические отходы	т	5
Окатыши	т	41
Агломерат	т	50
Скрап из отвалов	т	20
Сырые флюсы	т	20
Обожженные флюсы	т	75
Природный газ	ГДж	3
Коксовый газ	ГДж	1,8
Трудозатраты	чел·ч/т	20
Техническое обслуживание	$/т	4

Таблица 6.8

Расход сырья и топлива и себестоимость чугуна на модулях Hismelt различной мощности

Материал и себестоимость	Hismelt1 0,5 млн т	Hismelt 4 1,5 млн т
Мелкая руда, т/т	1,48	1,28
Металлические отходы, т/т	0	0,3
Уголь, т/т	0,85	0,46
Обожженный флюс, т/т	0,110,02	
Кислород, $м^3$/т	217	217
Природный газ, ГДж/т	2,9	1,1
Себестоимость, $/т	122,78	89,63

Таблица 6.9

Расход сырья и топлива и себестоимость чугуна для доменных печей различной мощности

Материал и себестоимость	ДП №1 1,09 млн т	ДП № 2 2,36 млн т
Кокс, т/т	0,4	0,32
ПУТ, т/т	0,0	0,14
Кусковая руда, т/т	0,0	0,0
Металлические отходы, т/т	0,0	0,0
Окатыши, т/т	1,46	1,05
Агломерат, т/т	0,00	0,55
Скрап, т/т	0,03	0,01
Флюс, т/т	0,24	0,38
Кислород, $м^3$/т	63,0	82,88
Природный газ, ГДж/т	5,6	1,1
Коксовый газ, ГДж/т	0,0	0,0
Себестоимость, $/т	156,67	151,49

номические преимущества процесса Hismelt (табл. 6.8) перед доменным процессом (табл. 6.9).

Приведенные выше данные являются слишком оптимистичными и вызывают большие сомнения.

6.4.4. Процесс CCF

Процесс CCF (Cyclon Converter Furnace – европейский проект при участии Голландии, Англии, Италии) был разработан в 1990-х годах.

В этом процессе предварительное восстановление руды осуществляется в циклоне, который примыкает к верхней части плавильной пе-

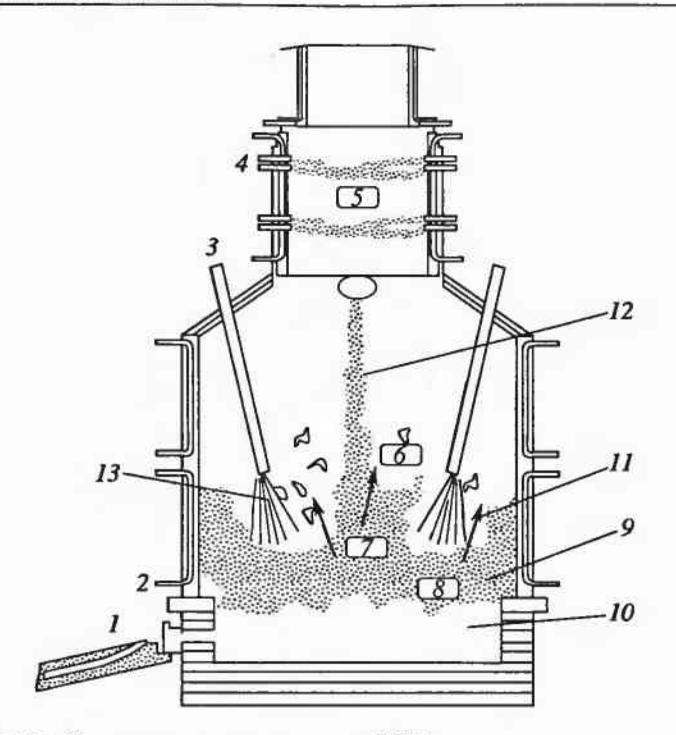


Рис. 6.19. Схема процесса и агрегата CCF:

1 – шлак и чугун; *2* – кислород (95%) + воздух; *3* – кислород (95%); *4* – мелкая руда и кислород (95%); *5* – плавильно-восстановительный циклон; *6* – зона дожигания газа; *7* – восстановление железа из жидкого шлака; *8* – зона первичного сжигания топлива; *9* – шлак; *10* – ванна жидкого металла; *11* – газ СО; *12* – восстановитель (уголь) + руда; *13* – уголь

чи-газификатора, являясь ее продолжением (рис. 6.19). Восстановительные газы, образующиеся в плавильной печи-газификаторе, на выходе из нее закручиваются (в циклоне) струями подаваемого тангенциально кислорода и одновременно дожигаются до CO_2 и H_2O. Вдуваемая в циклон вместе с кислородом мелкая руда благодаря высокой температуре образующихся газов и хорошему контакту с ними быстро нагревается, частично восстанавливается и расплавляется. Под действием центробежной силы частицы руды отбрасываются к стенкам циклона. Небольшая часть рудной мелочи выносится отходящим газом, улавливается в системе газоочистки и возвращается в процесс. Расплавленная руда стекает по стенкам циклона, которые являются водоохлаждаемыми, а затем свободно падает в нижнюю часть печи-газификатора, где происходит ее окончательное восстановление углеродом вдуваемого сюда угля. Приход в плавильную печь-газификатор частично восстановленной (степень восстановления 20–25%) и расплавленной руды повышает эффективность использования энер-

гии в агрегате по сравнению с другими концепциями аналогичных процессов. Мелкий уголь вдувается в плавильную печь-газификатор через вертикальную водоохлаждаемую фурму вместе с кислородом. Кусковой уголь подается в плавильную печь через ее купол. Плавильно-восстановительная печь-газификатор работает под давлением, от которого зависит удельная производительность печи.

Процесс CCF отрабатывался фирмой «Corous» в течение нескольких лет на пилотных установках.

По расчетам плавильная печь-газификатор производительностью 500000 т/год будет иметь высоту 16 м и диаметр 6,5 м. При избыточном давлении 3,0 атм удельная производительность печи составляет 2,6 т/м^2·ч.

Тепло отходящих газов (температура 1800 °С) агрегата CCF предусматривается использовать для производства энергетического пара в котле-утилизаторе и для подсушки руды. Расчетные величины расхода материалов и энергии на 1 тонну чугуна, получаемого в процессе CCF, следующие:

Уголь (20% летучих), кг	775 кг
Руда, кг	1440 кг
Известняк, кг	150 кг
Выход шлака, кг	253 кг
Выход шлама, кг	2 кг
Отходящий газ, ГДж	7,2

Фирма разработала проект модуля CCF производительностью от 800000 до 1 млн т в год.

6.4.5. Процесс SR Smelter

Процесс SR Smelter (Suspension Redution Smelter) разработан и опробован в лабораторных условиях в Техническом университете в Ахене (Германия). Технологическая схема процесса показана на рис. 6.20.

Процесс включает три стадии. На первой стадии мелкая руда или железорудный концентрат (крупность менее 0,2 мм) подогреваются в серии циклонов до 900 °С газом, поступающим из пламенного газификатора, в котором кислородом окисляется полукокс, образовавшийся из угля (крупность менее 0,2 мм) при его нагреве в верхнем циклоне агрегата. В пламенной плавильной печи, расположенной под газификатором, плавится поступающее сюда из серии циклонов ГЖ и окисляется полукокс, образовавшийся из угля, проходящего через циклоны вместе с рудой. Отходящий из верхнего циклона газ после очистки от пыли отмывается от CO_2 и рециркулируется путем подачи его в газификатор. За счет рециркуляции газа расход угля (с содержанием ле-

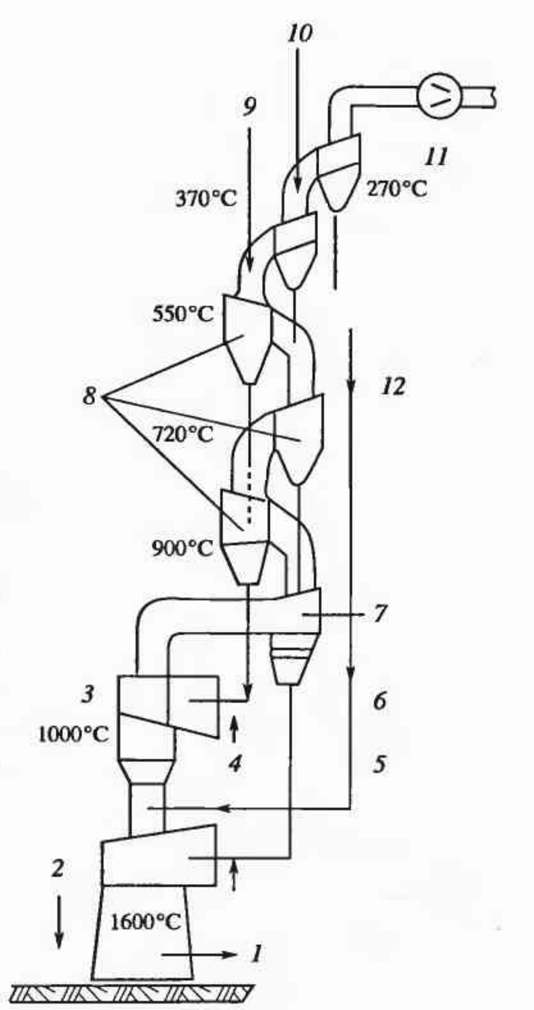


Рис. 6.20. Технологическая схема процесса SR Smelter:

1 – чугун и шлак; *2* – пламенная плавильная печь; *3* – пламенный газификатор; *4* – кислород; *5* – ГЖ; *6* – частично металлизованная руда; *7* – горячий циклон; *8* – подогреватели со взвешенным слоем; *9* – мелкая руда; *10* – мелкий уголь; *11* – удаление летучих угля; *12* – уголь с частично удаленными летучими веществами

тучих до 40%) на процесс может достигать 600 кг/т при выходе шлака 300 кг/т.

По оценке разработчика, модуль SR Smelter может иметь производительность как небольшую – до 500 т/сут, так и высокую – до 5000 т/сут. Капитальные затраты на строительство модуля на 23% ниже капзатрат на строительство доменной печи соответствующей производительности, а себестоимость получаемого чугуна на 42% ниже себестоимости доменного чугуна (табл. 6.10).

В течение 90-х годов прошлого века были разработаны несколько процессов с использованием известных металлургических агрегатов, таких как печь с вращающимся подом (ПВП), рудно-термическая электропечь (РЭП), электрочугуноплавильная печь (ЭЧП), сочетание

Таблица 6.10

Сравнение затрат на производство чугуна в доменной печи производительностью 1000 т/сут и по способу SR Smelter (DM/т чугуна)

Расход	SR Smelter	Малая доменная печь
Измельченный уголь	81,0	13,5
Кокс	–	138,0
Затраты на агломерацию	–	30,0
Горячее дутье	–	40,0
Кислород	27,8	–
Отмывка газа от CO_2	15,0	–
Капитальные затраты	38,09	49,5
Колошниковый газ	–11,0	–30,0
Себестоимость чугуна	150,89	241,0

Ниже приведены цены на материалы, DM:

Измельченный уголь (–0,2 мм), т 135,0
Доменный кокс, т 345
Агломерационная руда, т 20
Кислород (99,5%), м^3 0,1
Горячее дутье, 1000 °С, м^3 21,0
Колошниковый газ на экспорт, ГДж 6,5

Таблица 6.11

Комбинированные процессы выплавки чугуна в электропечах

Процесс	Топливо, шихта	Примечание
IRON DYNAMICS	Уголь, железорудный концентрат, известняк, окатыши	Цех производительностью 0,45 млн т начал работать в 1999 году
FASTMELT	Уголь, мелкая руда, отходы, окатыши	Опытная установка: ПВП – 0,24 т/ч, ЭЧП – 0,12 т/ч
REDSMELT	Уголь, мелкая руда, отходы, окатыши	Концепция процесса ПВП–РЭП: данных об использовании нет
SIDCOMET	Уголь, мелкая руда	Полупромышленная установка остановлена

которых представляет типично комбинированные агрегаты и процессы. В качестве исходных материалов служат рудоугольные окатыши или брикеты, которые подвергаются нагреву в неподвижном слое в печи с вращающимся подом. Общая характеристика некоторых процессов приведена в табл. 6.11.

6.4.6 Процесс IRON DYNAMICS

Процесс IRON DYNAMICS (IDI) разработан в 1996 году в США (рис. 6.21), промышленная установка имеет производительность 500 тыс. т в год.

Исходным сырьем процесса является железорудный концентрат, из которого делают офлюсованные железорудные окатыши (76% концентрата, 23% угля, 1% связующее). На выходе из ПВП металлизованные окатыши (содержание: 70–85% Fe,5–10% C,0,2–0,25% S) имеют температуру 700 °C и в специальных контейнерах транспортируются для загрузки в РЭП, где из них выплавляют чугун (95–97% Fe; 2,5–3,5% C, 0,01–0,15% S, 0,25–0,6% Si), имеющий на выпуске температуру 1315–1430 °C. Выплавка стали из этого чугуна (65,7% в составе металлошихты) в ДСП по сравнению с выплавкой ее из металлолома (100% в составе металлошихты) приводит к экономии электроэнергии на 28% (–115 кВт·ч/т стали) и снижает содержание азота в стали на 11%,

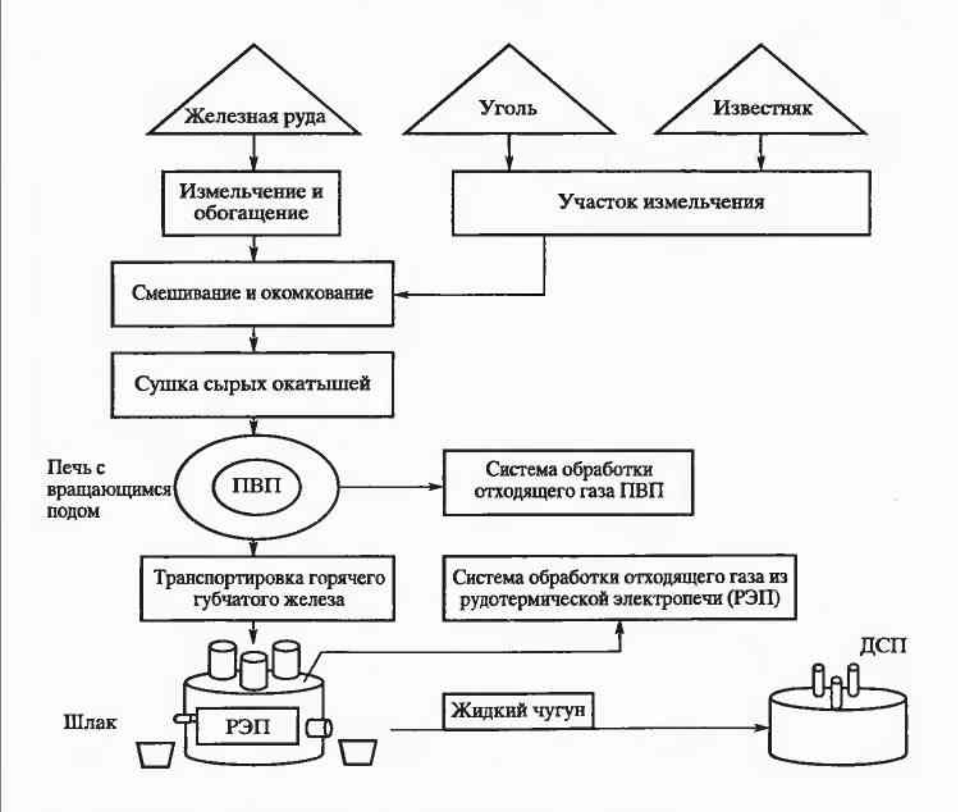


Рис. 6.21. Схема потоков материалов в процессе IDI

а меди на 24%. Отрицательным эффектом является увеличение содержания серы на 26%. Капитальные затраты на 1 т чугуна в первом промышленном IDI составили 200 дол./т и ожидается, что строительство второго модуля будет стоить 175 дол./т чугуна. Полная стоимость получаемого чугуна составляет 150 дол./т, а экономия на выплавке стали из него – 25–35 дол./т.

6.4.7. Процесс FASTMELT

Процесс FASTMELT является развитием процесса FASTMET, при котором конечным продуктом процесса является чугун.

Технологическая схема процесса FASTMET/FASTMELT для переработки мелкой железной руды или концентратов, а также металлургических отходов с получением в качестве продуктов ГЖ или чугуна (жидкого или в чушках) представлена на рис. 6.22, а на рис. 6.23 – технологическая схема процесса FASTMELT, предназначенного для переработки металлургических отходов. В процессе FASTMELT ГЖ, получаемое в ПВП, непрерывно выгружается и в горячем состоянии с температурой 1000–1200 °С по трубопроводу поступает в стационарную электрочугуноплавильную печь (ЭЧП) с фиксированным сводом и тремя графитовыми электродами, в которой из ГЖ выплавляется чугун, не отличающийся по качеству от доменного чугуна. Отходящий газ из ЭЧП используется в ПВП в качестве топлива. Несмотря на ко-

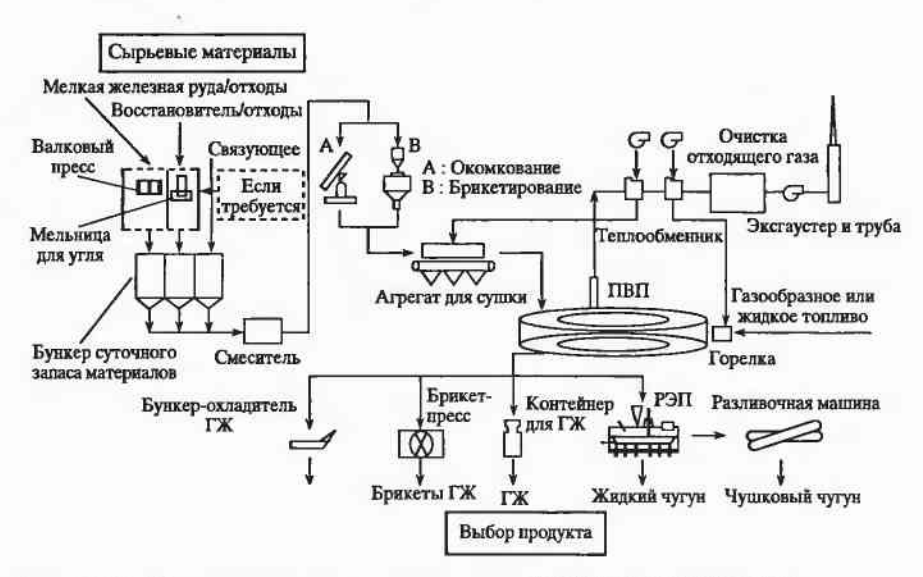


Рис. 6.22. Технологическая схема процесса FASTMET/FASTMELT

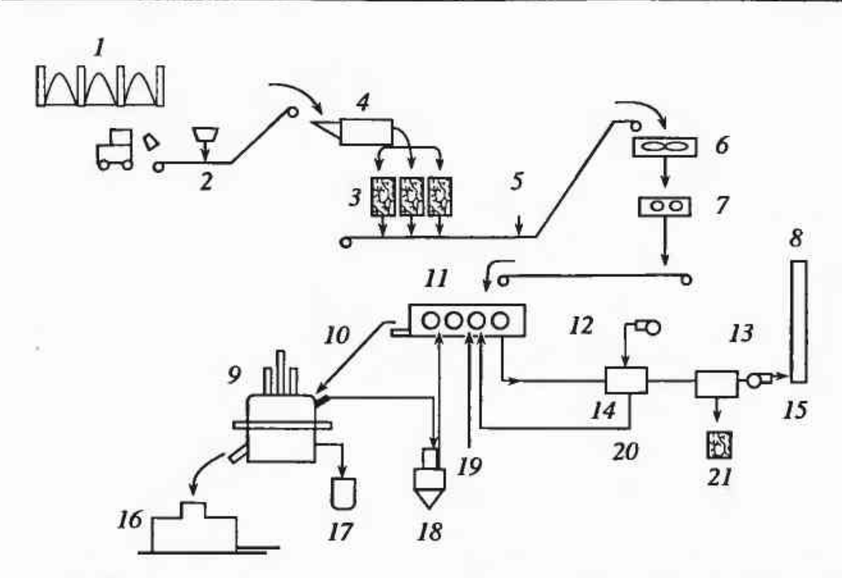


Рис. 6.23. Типичная технологическая схема процесса FASTMELT для переработки металлургических отходов:

1 – бункера склада шихтовых материалов; *2* – загрузочный конвейер; *3* – бункера шихтового отделения; *4* – сушильный барабан; *5* – связующее; *6* – смеситель; *7* – брикет-пресс; *8* – дымовая труба; *9* – ЭЧП; *10* – труба для загрузки ГЖ в ЭЧП; *11* – ПВП; *12* – загрузочный конвейер; *13* – вентилятор для подачи воздуха в горелки; *14* – экономайзер; *15* – вентилятор; *16* – чугуновозный ковш; *17* – шлаковый ковш; *18* – скруббер для очистки отходящих газов ЭЧП; *19* – природный газ; *20* – подогретый воздух; *21* – газоочистка с рукавными фильтрами, побочный продукт (оксиды тяжелых металлов)

роткое время пребывания (6–10 мин) в ПВП, оксиды железа рудоугольных окатышей при температуре 1290–1345 °С на 85–95% восстанавливаются до железа, которое частично науглероживается с образованием Fe_3C. Содержание углерода в получаемом в ЭЧП чугуне регулируется содержанием угля в рудоугольных окатышах, а содержание кремния регулируется технологией плавки в ЭЧП. При желании в ЭЧП загружается ферросилиций или ферромарганец для получения специальных чугунов. Жидкий чугун выпускается через летку, как из доменной печи. Этот продукт получил название FASTIRON. Получаемый в ЭЧП чугун (FASTIRON) содержит, %: 4,2–4,8 С, 0,3–0,7 Si, 0,03 S, а чугун из РЭП соответственно: 3,5–3,8, 0,5–1,5, 0,05. Температура чугуна на выпуске из ЭЧП во время испытаний процесса на пилотной установке (печь с одним электродом производительностью 120 кг/ч, мощность 250 кВА) составляла 1455–1510 °С.

В отличие от рудно-термической электропечи (РЭП) с погруженной дугой, являющейся, по существу, печью сопротивления, где тепло выделяется при прохождении тока через слой шлака между электрода-

Таблица 6.12

Потребление энергии, ГДж/т, на выплавку 1 т чугуна в различных процессах

Виды топлив и энергии	Технологические процессы выплавки чугуна				
	FASTMELT	Hismelt	Corex	REDSMELT	Доменный
Уголь	12,25	19,47	30,77	14,85	
Природный газ	2,68	2,2	0,5	2,17	
Электроэнергия	6,11	0,83		6,65	
Сумма затрат	21,03	25,05	32,10	23,67	23,36
Энергия отходящих газов	4,56	3,38			5,35
Общее потребление энергии	16,48	21,67	18,9	18,56	18,01

ми, в ЭЧП используется тепло электрической дуги, как в ДСП. ЭЧП более эффективна при использовании в качестве шихты ГЖ со степенью металлизации 85–95% и позволяет выплавлять чугун с более высоким содержанием углерода (4,2–4,8%) и более низким содержанием серы (менее 0,03%).

Концепция процесса FASTMELT позволяет создавать модули производительностью от 50000 до 1000000 т в год, ориентированные на переработку металлургических отходов с полезным извлечением цинка и других ценных металлов, содержащихся в этих отходах. По оценке специалистов фирм Mildrex и «Kobe Steel», сделанной на основе результатов испытаний и практики работы модуля FASTMET, при про-

Таблица 6.13

Выбросы CO_2 на 1 т чугуна в различных процессах, т/т

Виды топлив и энергии	Технологические процессы выплавки чугуна				
	FASTMELT	Hismelt	Corex	REDSMELT	Доменный
Уголь	1,138	1,809	2,859	1,38	2,17
Природный газ	0,153	0,125	0,125	0,124	0
Электроэнергия	0,242	0	0	0,242	0
Сумма CO_2 (по расходу C)	1,533	1,934	3,046	1,746	2,170
CO_2, эквивалентное C в чугуне	0,147	0,147	0,169	0,132	0,147
Всего выбрасывается CO_2	1,386	1,787	2,877	1,614	2,023

изводительности модуля FASTMET 500000 т/год в условиях США себестоимость губчатого железа составит 55–95 дол./т, а себестоимость чугуна – от 80 до 125 дол./т. Капитальные затраты на строительство модуля FASTMELT в зависимости от инфраструктуры и размещения модуля составят 115–125 млн дол. США.

Отличительной и положительной чертой процесса является возможность полной утилизации отходов.

В табл. 6.12 приведены величины затрат энергии для различных процессов (по разным данным), а в табл. 6.13 дано количество выбросов в атмосферу CO_2.

6.4.8. Процесс REDSMELT

Процесс REDSMELT разработан фирмами «Inmetco» и «Mannesmann» и отличается от процесса FASTMELT получением чугуна, который выплавляется в модернизованной РЭП из губчатого железа, получаемого в новой ПВП.

Первая стадия процесса REDSMELT (рис. 6.24) – получение окатышей из железорудного концентрата или металлургических отходов – аналогична первой стадии процессов IDI и FASTMELT.

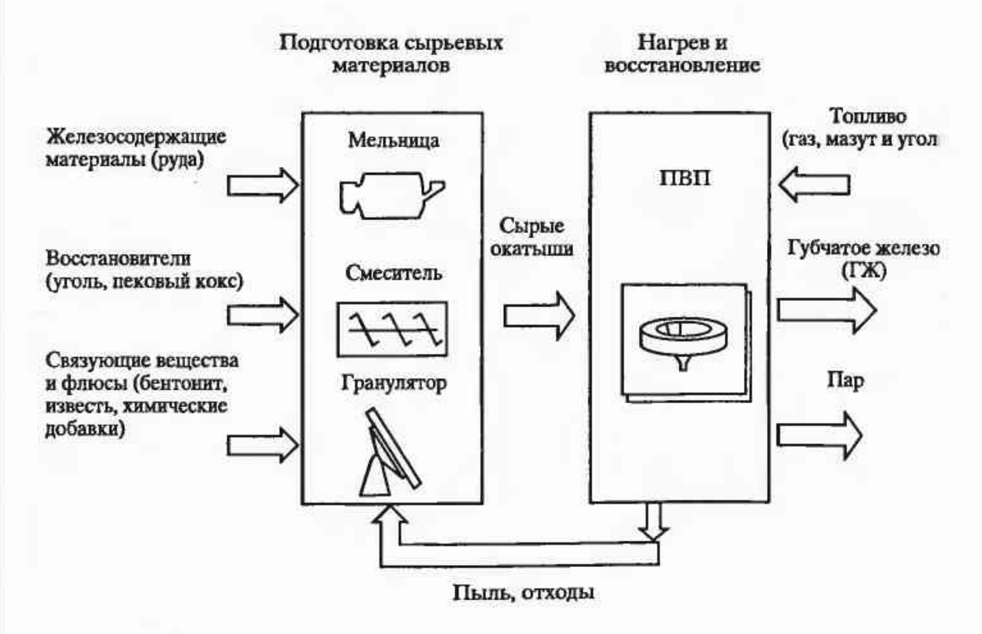


Рис. 6.24. Схема процесса REDSMELT

Окатыши крупностью 9–15 мм в ПВП (толщина в слое 18–22 мм) находятся в течение 10–18 мин. Температура в восстановительной зоне ПВП достигает 1400 °С. Степень металлизации продукта составляет 85–92%, а содержание углерода в нем от 1,5 до 7% и более. При переработке металлургических отходов, содержащих цинк и свинец, в ПВП достигается практически полное удаление этих металлов из шихты в виде возгонов, полностью улавливаемых при очистке отходящих газов рукавными фильтрами. Концентрация цинкита в такой пыли достаточна для его применения в качестве компонента шихты при производстве цинка. Качество получаемого продукта и производительность процесса обеспечиваются регулированием состава и температу-

Таблица 6.14

Удельный расход компонентов шихты, энергии и себестоимость продукции в процессе REDSMELT

Материал и энергоносители	Расход на 1 т ГЖ	Цена, дол. США	Стоимость, дол. США
Получение ГЖ в ПВП			
Железная руда, т	1,258	15	18,87
Уголь, т	0,44	53	23,32
Бентонит, т	0,005	65	0,33
Органические связующие, т	0,005	1600	8,00
Электроэнергия, кВт·ч	65	0,033	2,15
Природный газ, Гкал	0,44	13,5	5,94
Вода, т	0,4	0,3	0,12
Азот, м^3	12	0,01	0,12
Обслуживание, запчасти, $/т ГЖ	1	1,5	1,5
Трудозатраты, чел·ч	0,12	28	3,36
Производится пара, Гкал	0,943	0	0,0
Себестоимость ГЖ			63,71
Производство чугуна в РЭП			
ГЖ,т	1,189	63,71	75,74
Известь, т	0,06	70,0	4,20
Кокс, т	0,001	110	0,11
Электроэнергия, кВт·ч	510	0,033	16,83
Электроды, кг	5	0,7	3,5
Огнеупоры, кг	0,5	1,5	0,75
Обслуживание, запчасти, $/т чугуна	1	1	1
Трудозатраты, чел·ч	0,10	28	2,8
Себестоимость чугуна			104,93

ры газов в каждой зоне ПВП, в которой использованы горелки фирмы «Demag». Благодаря утилизации тепла отходящих газов (производится 1–2 т пара на 1 т ГЖ) эффективность использования тепла составляет более 80%. Фирма «Demag», являющаяся производителем РЭП (в настоящее время в мире работает более 440 РЭП этой фирмы), использовала в процессе REDSMELT именно РЭП, ориентируясь на ее большую «терпимость», по сравнению с ЭЧП, в отношении содержания пустой породы в проплавляемом губчатом железе. Основное количество тепла в печи выделяется при прохождении тока в слое шлака между электродами, но возможно получение тепла и от дуги. Максимальная производительность печи может достигать 1000000 т чугуна в год (диаметр более 20 м, трансформатор 30–120 МВА). РЭП конструкции фирмы «Demag» производительностью около 550000 т/год успешно работает на установке IDI в Батлере (США) с марта 1999 года (время работы 8000 ч в год).

По оценке разработчиков, себестоимость продуктов процесса REDSMELT для модуля производительностью 500000 т/год в условиях США составляет: губчатое железо 60 дол./т, чугун от 90 до 130 дол./т. В табл. 6.14 приведены расходные коэффициенты и расчет себестоимости ГЖ и чугуна при производстве их процессом REDSMELT.

Производительность одной ПВП составляет до 600000 т/год. Комбинация двух ПВП и одной РЭП позволяет создавать модули REDSMELT производительностью до 1 млн т чугуна в год применительно к интегрированным заводам (переработка отходов) или к мини-заводам.

6.5. Одностадийные способы, осуществляемые по схеме «плавление – восстановление»

6.5.1. Первые опыты новых технологий

Процессы этого типа включают предварительное плавление железорудных материалов с последующим восстановлением оксидов железа из расплава. В качестве восстановителя могут быть использованы газы (CO, H_2, CH_4), твердый углерод, вдуваемый в расплав, или углерод, растворенный в металлической ванне. Основной предпосылкой для разработки таких процессов являлось стремление увеличить скорость восстановления оксидов железа, а следовательно, и производительность процессов прямого получения жидкого металла.

Однако сложность технологической разработки процессов такого типа, отсутствие огнеупорных материалов, способных надежно работать при воздействии на них агрессивных железистых шлаков, препят-

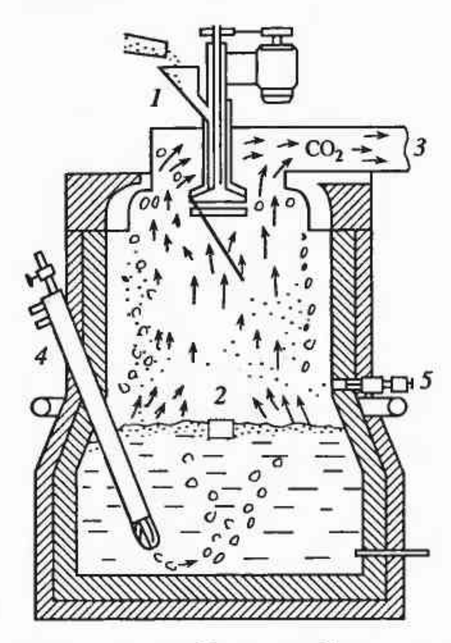


Рис. 6.25. Схема реактора для восстановления жидких оксидов железа растворенным в металле углеродом:

1 – питатель с быстровращающимся диском; *2* – зона горения; *3* – отходящие газы; *4* – водоохлаждаемые сопла для подачи мазута или газа; *5* – кислородные фурмы

ствовали опробованию большинства предложенных технологий в промышленных условиях.

В 1950-е годы в нашей стране и США одновременно были проведены полупромышленные эксперименты по осуществлению процессов, заключающихся в последовательном расплавлении руды и восстановлении оксидов железа и других металлов из рудного или рудно-флюсового расплава вдуваемым твердым углеродом.

В результате недостаточно интенсивного подвода тепла в зону реакции восстановление сопровождалось резким вспениванием расплава и снижением скорости восстановительного процесса, особенно на заключительной стадии, когда содержание FeO в расплаве достигало уровня < 10%. Последнее объясняется низкой скоростью подвода реагентов в зону реакции.

В Швеции опробован на опытном реакторе процесс, основанный на восстановлении оксидов железа из расплава углеродом, растворенным в металлической ванне (рис. 6.25).

В качестве топлива-восстановителя можно применять природный газ, тонкоизмельченный уголь или мазут, которые непрерывно вдувают в ванну. Здесь происходит их разложение, образующийся углерод усваивается металлом, за счет чего содержание углерода в нем поддерживается на уровне 3,5%. Выделяющийся водород, барботируя через расплав, перемешивает его и также участвует в восстановлении. Однако в основном восстановление оксидов железа из расплава осуществляется прямым путем за счет углерода ванны.

Таким образом, процесс основывается на одновременном протекании реакций:

$$C_{тв} = [C];$$

$$Fe_mO_{n_{тв}} = (Fe_mO_n);$$

$$(Fe_mO_n) + n[C] = mFe_ж + nCO.$$

Монооксид углерода, образующийся при восстановлении, и водород от разложения вдуваемого топлива дожигается непосредственно над ванной в токе кислорода. Кислород вдувают так, чтобы зона высоких температур (~2500 °С) была расположена возможно ближе к поверхности ванны, температура которой составляет ~ 1350 °С. Отходящие от реактора газы содержат в основном СО, их температура достигает 1500 °С. Благодаря окислительной атмосфере над ванной восстановление Si, Mn и P не происходит.

Загрузка концентрата в реактор осуществляется специальным питателем с быстро вращающимся диском. С его помощью концентрат отбрасывается к стенкам реактора, где направление его потока изменяется с горизонтального на вертикальный. В результате вдоль стен по окружности реактора образуется вертикальный поток концентрата, отделяющий огнеупорную кладку от внутренней высокотемпературной зоны. В связи с этим температура футеровки не превышает температуры нагреваемого концентрата. В потоке концентрат нагревается и плавится прежде чем достигает ванны. Металл и шлак выпускают из реактора в виде эмульсии, так как в условиях интенсивного кипения ванны их разделение в реакторе невозможно.

К преимуществам процесса относятся высокая теплоотдача от факела к ванне, возможность получения металла с низким содержанием Si, Mn и P, к недостаткам – необходимость внепечной обработки металла с целью его десульфурации.

6.5.2. Процесс DECU

Процесс DECU, аналогичный процессу восстановления железа из расплава растворенным в металле углеродом ,осуществлен в индукционной печи (рис. 6.26). Индукционная печь состоит из двух секций *1* и *2*, которые сообщаются между собой каналами *3*. В секции 1 металл науглероживается (до 4% С) и в результате электромагнитного перемешивания поступает по каналам в секцию *2*, где углерод металла расходуется на восстановление оксидов железа из расплава. Выделяющийся монооксид углерода используется для нагрева и частич-

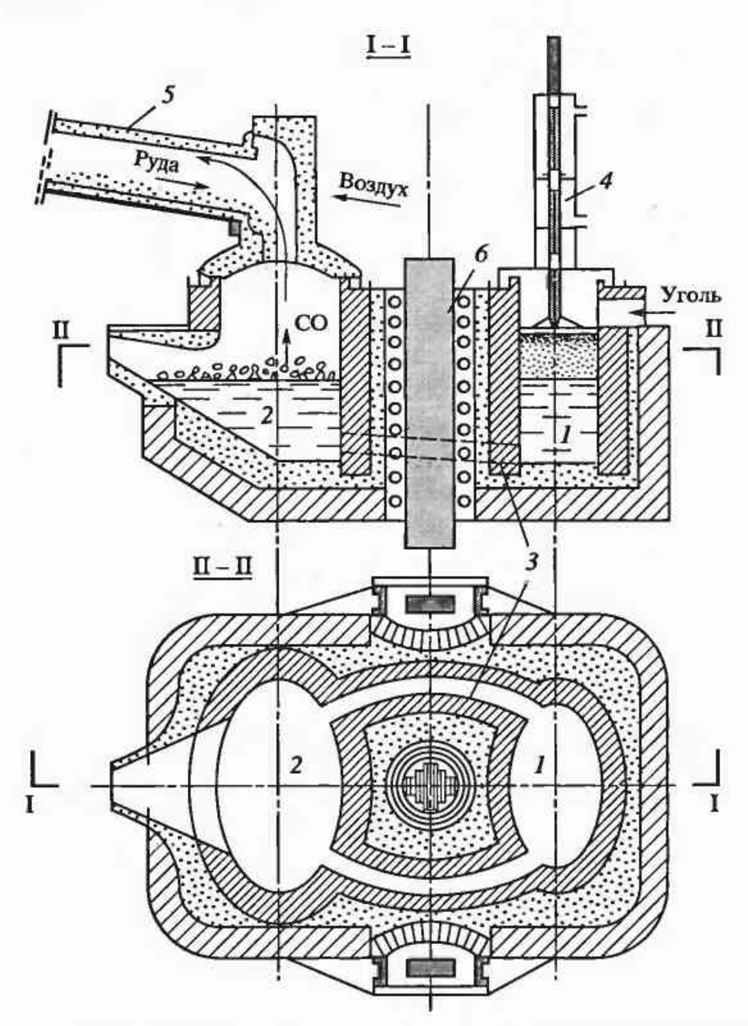


Рис. 6.26. Схема прямого получения металла в индукционной печи (способ DECU):

1 – секция науглероживания; *2* – секция восстановления; *3* – соединительные каналы; *4* – плунжер; *5* – вращающаяся печь; *6* – сердечник

ного восстановления руды в трубчатой вращающейся печи *5*. Регулируя подачу угля в секцию *1*, можно получать металл с различным содержанием углерода, а изменяя основность шлака в секции *2*, регулировать в металле содержание кремния, серы и фосфора.

Такой способ позволяет получать полупродукт, требующий дальнейшего передела, чугун и сталь. В последнем случае плавку предложено проводить в агрегате, имеющем несколько двухсекционных печей, восстановительные ячейки которых сообщаются между собой.

Преимуществом такого процесса является возможность его регулирования как на стадии науглероживания, так и на стадии восстановления железа из расплава. К недостаткам следует отнести сравнительно невысокую производительность агрегата. Она определяется полезным объемом реакционного пространства, существенно увеличить который при использовании индукционного нагрева не представляется возможным, поэтому этот способ применим для производства жидкого металла в небольших масштабах.

6.5.3. Способ Инред

К рассматриваемым процессам, осуществляемым по схеме плавление – восстановление, относится также способ Инред. Он предназначен для выплавки чугуна из мелкодисперсных железорудных материалов с использованием угля в качестве источника тепла и восстановителя. Процесс осуществляется в одном агрегате, верхняя часть которого (рис. 6.27) представляет собой круглую плавильную ка-

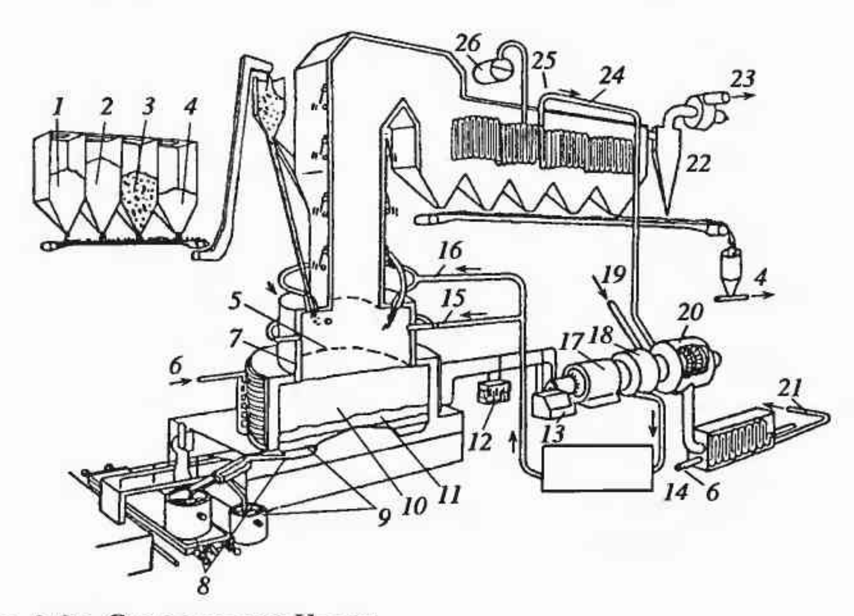


Рис. 6.27. Схема процесса Инред:

1 – известняк; *2* – уголь; *3* – рудный концентрат; *4* – возврат; *5* – плавильная камера; *6* – охлаждающая вода; *7* – индукционная печь; *8* – металл; *9* – шлак; *10* – губчатое железо; *11* – кокс; *12* – конденсатор; *13* – преобразователь частоты; *14* – кислородные установки; *15* – кислород; *16* – кислород для дожигания; *17* – генератор; *18* – компрессор; *19* – воздух; *20* – паровая турбина; *21* – конденсат; *22* – циклон; *23* – на газоочистку; *24* – пар; *25* – бойлер; *26* – котел

меру, а нижняя – дуговую электропечь с закрытой дугой либо ВЧ – индукционную электропечь.

В верхнюю камеру сверху по периферии подается концентрат, уголь и известняк, а по окружности тангенциально через фурмы вдувается технический кислород. За счет сгорания части угля в камере достигается температура порядка 1900 °С. Происходит плавление и частичное восстановление окислов железа (до FeO). Оставшийся уголь частично коксуется и вместе с расплавом, содержащим FeO, поступает в нижнюю камеру. Здесь накапливаются чугун и шлак, на поверхности которых образуются слои кокса и губчатого железа, так как расплавленный монооксид железа при контакте с коксом восстанавливается с понижением температуры до 1450 °С с образованием губчатого железа.

Горение угля в верхней камере регулируется таким образом, чтобы получалось достаточное количество кокса для обеспечения процесса восстановления. Образование чугуна происходит при плавлении губчатого железа вокруг электродов в дуговой печи либо за счет нагрева в индукционной электропечи.

Чугун и шлак выпускаются из печи периодически по мере накопления. Содержание углерода в чугуне составляет ~ 3,5% и зависит от высоты слоя образовавшегося кокса в нижней камере. Содержание Si (~ 1%) также может регулироваться высотой слоя кокса и температурой в печи. Около 80% S, поступающей с концентратом и углем, удаляется в виде SO_2 с отходящими газами. Оставшаяся сера распределяется между шлаком и чугуном (коэффициент распределения ~ 25 при содержании железа в шлаке < 1%). Вместе с серой с отходящими газами удаляются мышьяк, свинец, цинк, щелочные металлы и частично фосфор. Отходящие газы поступают в бойлер, в котором вырабатывают пар, используемый в паровой турбине, которая обеспечивает работу компрессора установки для получения кислорода и электрогенератора плавильной печи.

Преимуществами процесса Инред являются: быстрая, с высоким КПД, передача тепла нагреваемым материалам, возможность использования сернистых углей с высоким содержанием золы и бедных железорудных материалов. Однако этот процесс не исключает двухстадийности при производстве стали, что и является его главным недостатком.

К этому же типу процессов, основанных на схеме плавление – восстановление, относятся также процессы восстановления тонкоизмельченных руд или концентратов в высокотемпературной струе восстановительных газов. Они получили название «струйные процессы». В высокотемпературной газовой струе мельчайшие рудные частицы быстро плавятся, в результате чего обеспечивается высокая реакцион-

ная поверхность, равномерный подвод восстановителя и тепла в зону реакции и, как следствие, высокая скорость восстановления.

6.5.4. Джет-процесс

Схема установки Джет-процесса представлена на рис. 6.28. В первичной камере сжигания происходит горение природного газа в воздухе, обогащенном кислородом. В окислительной атмосфере при 1800–2000 °С частицы тонкоизмельченного концентрата и флюса плавятся и выносятся вертикальной струей продуктов сгорания газа во вторичную камеру. Сюда также вдувается природный газ (вторичный), углеводороды которого подвергаются конверсии с образованием H_2 и СО. В струе восстановительных газов расплавленные частицы быстро восстанавливаются (степень металлизации достигает 70%, остальное FeO).

Струя газа совместно с частицами расплава, содержащего жидкий металл и невосстановленное FeO, из вторичной камеры, двигаясь вертикально, поступает в ванну, где завершается восстановление FeO растворенным в металле углеродом, содержание которого достигает 2–3% (углерод вводится непосредственно в ванну или в шихту). Образующийся чугун и шлак выпускают периодически.

Этот процесс, благодаря вертикальной направленности струи, позволяет избежать разрушающего воздействия железистых расплавов на футеровку реактора, создает благоприятные кинетические условия для восстановления, позволяет использовать пылевидные железные руды и тонкоизмельченные концентраты без предварительного их окуско-

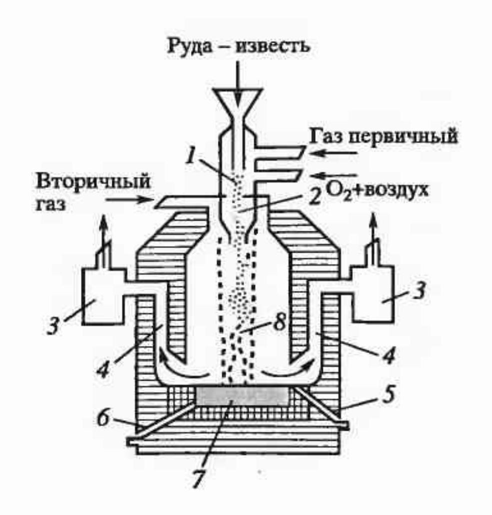


Рис. 6.28. Схема Джет-процесса:

1 – первичная камера сгорания; *2* – вторичная камера сгорания; *3* – пылеуловители; *4* – отводящие каналы; *5* и *6* – лётки для выпуска шлака и металла; *7* – углеродистый металл; *8* – струя расплавленной и частично восстановленной руды

вания. В этом его преимущество. Однако он характеризуется низкой степенью использования тепловой и химической энергии газа, что сопровождается большим удельным расходом природного газа (990–1130 м^3/т) и высокими потерями тепла (~ 80%).

Джет-процесс или подобные ему струйные процессы не требуют больших капитальных затрат, поэтому их можно применять для производства небольшого количества металла в литейных и сталеплавильных цехах. Таким образом, до настоящего времени ни один их способов прямого получения жидкого металла не может конкурировать с доменным процессом, прежде всего, по размерам производства. Разработанные способы прямого восстановления не доведены до промышленного внедрения, поэтому данные о капиталовложениях и эксплуатационных расходах не подтверждены практикой.

Однако, когда возможности дальнейшего развития доменного производства будут исчерпаны и крупные капиталовложения на сооружение новых доменных печей и их вспомогательного оборудования будут прекращены, тогда создадутся условия для развития процессов прямого получения железа, в том числе и жидкого металла.

В конце XX века были разработаны более совершенные одностадийные жидкофазные процессы как в отношении конструкции, так и в отношении технологии. К ним в первую очередь относятся процессы Ромелт (Россия), Ausiron (Австралия), Technored (Бразилия). Если исключить стадию предварительного восстановления, к ним можно причислить также процессы Hismelt, Dios, CCF, которые были описаны выше.

6.5.5. Процесс Ромелт

Разработанный в Московском государственном институте стали и сплавов (МИСиС) под руководством профессора В.А. Роменца одностадийный процесс жидкофазного восстановления неподготовленных железосодержащих материалов с использованием в качестве восстановителя энергетических углей осуществляется в плавильно-восстановительной печи прямоугольного сечения (рис. 6.29), работающей с небольшим разрежением в рабочем пространстве, исключающим выбросы газов в атмосферу.

В плавильно-восстановительной печи Ромелт имеют место все четыре укрупненные зоны, характерные для одностадийных процессов жидкофазного восстановления и кратко описанные выше, а именно: металлическая ванна, шлаковая барботируемая ванна, зона дожигания и зона свободного пространства в верхней части плавильно-восстановительной печи. Разработчики процесса Ромелт разделяют шлаковую

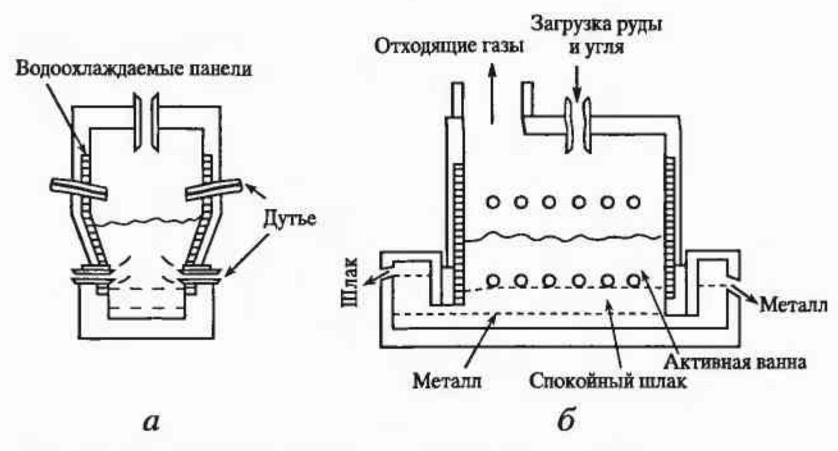


Рис. 6.29. Схема агрегата РОМЕЛТ (*а*) и вид сбоку (*б*)

ванну на три зоны в соответствии с особенностью протекающих в них процессов и выделяют таким образом в плавильно-восстановительной печи 5 зон, не считая зоны свободного подкупольного пространства печи.

1. Зона спокойного металла (температура 1350–1400 °С) в горне печи, где происходит накопление металла и окончательно формируется его состав в реакциях между чугуном и расположенным на нем слоем относительно спокойного шлака.

2. Зона спокойного шлака (температура 1400–1450 °С) под уровнем барботажных фурм. В этой зоне происходит каолесценция капель металла, их стекание через слой шлака в металлическую ванну и реакции между шлаком и металлом, формирующие окончательный состав чугуна.

3. Нижняя часть зоны барботируемого слоя шлака с температурой 1450–1500 °С, расположенная непосредственно над барботажными фурмами. В этой зоне идут многочисленные теплообменные и физико-химические процессы, а именно: горение частиц твердого топлива, диссоциация гематита, плавление частиц руды, растворение углерода в металле, восстановление оксидов железа из жидкого шлака углеродом, окисление серы из шлака кислородом и десульфурация металла шлаком:

$$3Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe_3O_4 \rightarrow 6(FeO) + 1{,}5O_2;$$

$$C_{тв} + O_2 = CO_2;$$

$$C_{тв} + CO_2 = 2CO;$$

$$(S) + O_2 = SO_2;$$

$C_{тв} > [C]$;

$(FeO) + C_{тв} = [Fe] + CO$;

$[C] + (FeO) = [Fe] + CO$;

$CO + (FeO) = [Fe] + CO_2$;

$[FeS] + (CaO) + C_{тв} = (CaS) + [Fe] + CO$.

4. Верхняя часть барботируемого слоя шлака с температурой 1500–1550 °С (поверхностный слой). В этом слое происходят: пиролиз и деструкция угольных частиц, выделение и разложение летучих веществ угля, испарение и разложение влаги, газификация углерода и частичное его окисление, образование частичек полукокса, диссоциация гематита, расплавление железорудных материалов и флюса и переход их в шлаковую фазу. Здесь восстанавливаются оксиды железа и идет реакция науглероживания чугуна. Из этой зоны происходят интенсивные выплески шлака вверх, в зону дожигания. Основные химические реакции в этой зоне следующие:

$C_nH_m \to C_{гр} = H_2$;

$C_{тв} + O_2 = CO_2$;

$C_{тв} + CO_2 = 2CO$;

$C_{тв} + H_2O = H_2 + CO$;

$H_2O + C_{тв} = CO + H_2$;

$3Fe_2O_3 \to 2Fe_3O_4 \to 6FeO$;

$C_{тв} + (FeO) = [Fe] + CO$;

$CO + (FeO) = [Fe] + CO_2$;

$[C] + (FeO) = [Fe] + CO$;

$C_{тв} > [C]$.

5. Зона дожигания (1750–1850 °С). В этой зоне выделяется основное количество тепла в результате окисления CO до CO_2 и H_2 до H_2O и идет интенсивная теплопередача от газовой фазы шлаку за счет конвективного теплообмена и излучения. В этой зоне происходит также частичное окисление мелких частиц угля, выносимых потоком газа:

$2CO + O_2 = 2CO_2$;

$2H_2 + O_2 = 2H_2O$;

$$H_2O + CO = H_2 + CO_2;$$
$$C_{тв} + O_2 = CO_2;$$
$$C_{тв} + CO_2 = 2CO;$$
$$C_{тв} + H_2O = CO + H_2.$$

В плавильно-восстановительной печи Ромелт над зоной дожигания существует относительно высокое свободное подкупольное пространство, в котором происходит погашение энергии взлетающих капель шлака, снижение скорости выделяющегося дыма, за счет которого уменьшается вынос мелочи загружаемых материалов с отходящим газом.

Процесс Ромелт отрабатывался на пилотной установке с площадью пода 20 м^2. За период 1985 по 1998 год было проведено более 40 кампаний, во время которых выплавлено более 40000 т чугуна. В опытных плавках использовали самые различные природные и техногенные железорудные материалы, а в качестве топлива – различные энергетические угли с широким диапазоном содержания летучих веществ и золы. Получаемый чугун по содержанию углерода и серы мало отличался от доменного чугуна, но практически не содержал кремния и других трудновосстановимых элементов. Содержание фосфора в чугуне Ромелт зависит от содержания закиси железа в шлаке, которое варьируется в пределах 1,5–3,0%. Фосфор в процессе Ромелт частично (на 20–30%) переходит в шлак. Плавки на пилотной установке показали широкие возможности процесса Ромелт по утилизации металлургических и других отходов, например пластмасс, без их специальной подготовки к переработке, как это требуется, например, для вдувания пластмасс в доменные печи. В процессе Ромелт успешно перерабатывались отходы, содержащие до 7,6% Zn и 0,86% Pb, а также щелочные элементы в форме хлоридов и оксидов. Температурно-восстановительные условия в рабочем пространстве плавильно-восстановительной печи Ромелт обеспечивают удаление этих металлов и части щелочей из ванны и возможность их улавливания в системе газоочистки.

В настоящее время реализуется проект строительства завода с полным циклом, выплавка чугуна в котором будет осуществляться в агрегатах Ромелт производительностью 0,3 млн т/год. Основными концептуальными характеристиками промышленного модуля Ромелт, обеспечивающими оптимальные условия для выплавки металла в печи и максимальное использование избыточного тепла отходящих газов, являются:

- барботирование жидкой шлаковой ванны струями кислородовоздушной смеси;

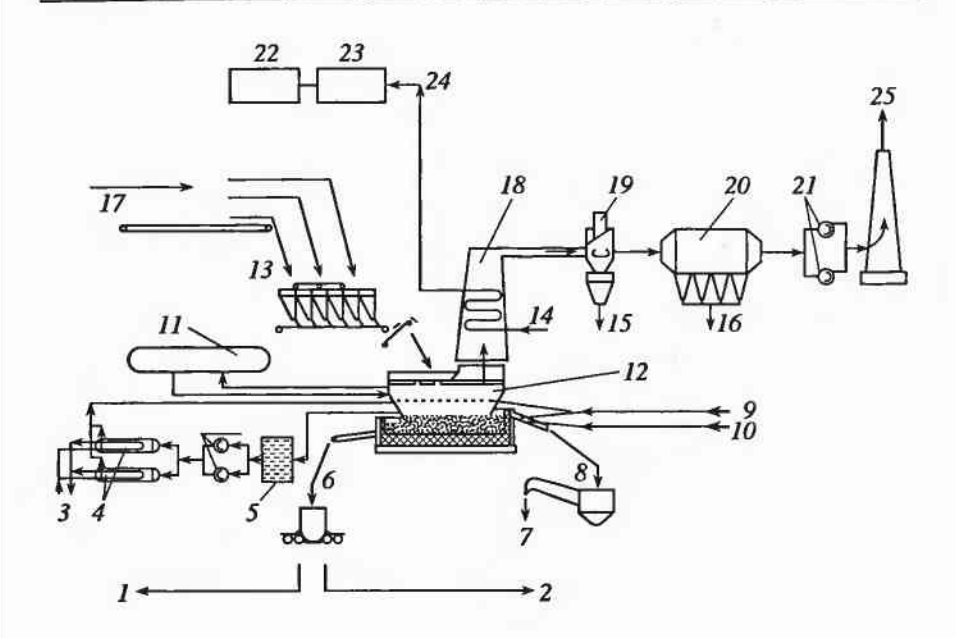


Рис. 6.30. Технологическая схема промышленного модуля РОМЕЛТ:

1 – в кислородно-конвертерный и электросталеплавильный цехи; *2* – на разливочную машину; *3* – техническая вода; *4* – вода к водяному теплообменнику; *5* – резервуар потребляемой воды; *6* – чугун; *7* – гранулированный шлак; *8* – шлак; *9* – кислород; *10* – сжатый воздух; *11* – бак-сепаратор испарительной системы охлаждения; *12* – печь РОМЕЛТ; *13* – шихтовые бункера; *14* – деминерализованная вода; *15* – грубая пыль; *16* – тонкая пыль; *17* – со склада: шламы, уголь, известняк; *18* – теплообменник-парогенератор; *19* – циклон-пылеуловитель; *20* – электрофильтры; *21* – вентилятор; *22* – электрогенератор; *23* – паровая турбина; *24* – пар; *25* – дымовые газы

- дожигание выходящих из жидкой ванны плавильно-восстановительной печи газов кислородом;
- водяное охлаждение стен шлакового пояса;
- неконцентрированная непрерывная загрузка материалов в плавильно-восстановительную печь.

Для удовлетворения запросов различных клиентов проектными организациями России разработаны модули Ромелт производительностью, тыс. т/год: 100–150 – модуль А, 250–300 – модуль В, 450–500 – модуль С, рассчитанные на использование индийских руд с содержанием железа 63–65% и смеси (50–50%) индийских бедных и африканских богатых углей. Разработанные модули (рис. 6.30) предусматривают применение получаемого чугуна как непосредственно в сталеплавильном цехе, так и в качестве товарного чушкового чугуна. Побоч-

Таблица 6.15

Технические характеристики основных агрегатов и систем модулей Ромелт

Характеристики	Модуль		
	A	B	C
Плавильно-восстановительная печь РОМЕЛТ			
Число печей	1	1	2
Площадь пода, м^2	12	23	2×23
Удельная производительность, т/(м^2·сут)	30	32,3	32,3
Средняя температура чугуна на выпуске, °С	1450	1450	1450
Потребление материалов, т/сут:			
руда	576	1176	2352
уголь	504	1008	2016
известь	72	172,2	254,5
Выход шлака, т/сут	160,8	331,2	662,4
Выход печных газов, тыс. м^3/ч	37	76	152
Расчетная степень дожигания, %	58	58	58
Температура газов, °С	1700	1700	1700
Состав газов, %	25,3 CO; 35,3 CO	3,4 H_2; 21,3 H_2O	14,7 N_2
Содержание O_2,%, в дутье нижних фурм	60	60	60
Расход O_2 (95%) в нижние фурмы, тыс. м^3/ч	3,5	7,5	15
Расход O_2 в верхние фурмы, тыс. м^3/ч	9,54	19,8	39,6
Котел-утилизатор			
Количество газов на выходе, тыс. м^3/ч	55	110	220
Средняя температура, °С	210	210	210
Содержание влаги, г/м^3	140	140	140
Химсостав газов, %	42,2 CO_2	2,4 O_2	55,4 N_2
Паропроизводительность котла, т/ч	85	170	340
Давление пара, МПа	4	4	4
Температура пара, °С	440	440	440
Система испарительного охлаждения			
Количество уносимого тепла, Гкал/ч	–	15	30
Паропроизводительность, т/ч	–	20	40
Давление пара, МПа	–	1,5	1,5
Температура пара, °С	–	350	350
Система газоочистки			
Выход газов после очистки, тыс. м^3/ч	130	275	550
Температура газа после очистки, °С	170	170	170
Содержание пыли в газе после очистки, мг/м^3	50	50	50

ным продуктом процесса является гранулированный шлак и энергетический пар. В состав модулей входят следующие основные агрегаты и системы:

- плавильно-восстановительная печь Ромелт;
- высокотемпературный подогреватель ковшей;
- установка припечной грануляции шлака;
- котел-утилизатор;
- система деминерализации воды;
- система испарительного охлаждения;
- бункера для хранения материалов и система подачи материалов к бункерам;
- система газоочистки.

Таблица 6.16

Упрощенный расчет себестоимости чугуна РОМЕЛТ для условий Индии, дол. США/т чугуна

Статья расхода	Местный уголь, СДГ, %			Импортный уголь, СДГ, %	
	50	60	70	60	70
Мелкая руда	11	11	11	11	11
Мелкий уголь	55	50	44	66	58
Кислород	58	57	55	50	48
Известь	14	13	12	8	7
Вода и присадки	5	5	5	3	3
Огнеупоры и прочие	3	–	3	3	3
Продажа электроэнергии	–122	–96	–71	–93	–65
Продажа гранулированного шлака	–3	–3	–3	–2	–2
Фиксированные затраты:					
кредит, 16%	34	29	25	28	23
амортизация, 4,75%	15	13	11	12	10
ремонт и обслуживание, 3%	10	8	7	8	6
зарплата	2	2	2	2	2
Себестоимость	82	92	101	95	104
Выработка электроэнергии, кВт·ч/т	1820	1465	1140	1425	1060

Технические характеристики основных систем и агрегатов, входящих в состав модулей, приведены в табл. 6.15.

Некоторые расчетные характеристики модулей Ромелт и потребляемых материалов приведены в табл. 6.16.

При сравнении потребления энергии различными процессами (Ромелт, Corex, доменная печь и малая доменная печь) для условий Индии процесс Ромелт выигрывает только у процесса Corex и приближается к доменному процессу в малой доменной печи (табл. 6.17, 6.18).

Работоспособность модулей оценивается величиной 337 суток в году при длительности кампании печи 185 суток и длительности ремонтов между кампаниями 15 суток.

Усредненные значения расходов материалов, топлива, энергии, выход побочных продуктов на 1 т чугуна модулей Ромелт, представлены в табл. 6.19.

По мнению индийских специалистов, процесс Ромелт может эффективно использовать имеющиеся значительные запасы мелких железорудных материалов, мало пригодных для подготовки к доменной плавке при относительно низкой стоимости получаемого чугуна. Согласно упрощенному расчету (см. табл. 6.16), себестоимость чугуна Ромелт в условиях Индии в зависимости от степени дожигания газов (СДГ) в плавильно-восстановительной печи и используемых углей может составлять от 82 до 101 дол. США/т чугуна.

Таблица 6.17

Энергозатраты на выплавку чугуна различными процессами, ГДж/т жидкого чугуна

Затраты	Ромелт		Corex	Доменная печь	Малая доменная печь
	МУ	ИУ	ИУ	ИК	ИК
Уголь	32,65	27,21	32,33	–	–
Кокс	–	–	–	20,50	24,07
Кислород	1,35	1,18	0,94	0,04	0,0
Всего	34,0	28,39	33,17	20,54	24,07
Потребляется на процесс	23,95	17,92	19,04	15,16	16,34
Продажа или рециклинг	10,05	10,47	14,13	5,38	6,70

Примечание. МУ – местный уголь; ИУ – импортный уголь; ИК – импортный кокс.

Таблица 6.18

Производительность и характеристики продукции модулей Ромелт, расход и характеристики потребляемых материалов и топлива

Продукция и потребляемые материалы	Производительность, млн т/год			Характеристики продукции и расходуемых материалов
	A	B	C	
Жидкий чугун	0,12	0,25	0,5	Состав чугуна, %: 4,5 C; 0,1 Si; 0,1Mn; 0,06 S; 0,02% P. Температура 1400–1500 °C
Гранулированный шлак	0,053	0,11	0,22	(CaO/SiO_2) = 0,8; размер 0–3 мм; насыпная масса - 1,1–1,3 т/м^3; влажность до 10%
Пар	0,68	1,5	3,0	Котел-утилизатор: давление 4 МПа; температура 440 °C. Испарительная система охлаждения: давление 1,5 МПа, температура 350 °C
Железная руда	0,19	0,395	0,79	Fe_2O_3 – 90–93% ; SiO_2 – до 1,75%; Al_2O_3 – до 1,75%; влага – 4%; крупность 0–20 мм
Уголь (Индия)	0,0825	0,168	0,336	Крупность 0–40 мм; $C_{нел}$ – 45,0%; зола – 23%; летучие – 27%; S –1,0%
Уголь импортный	0,0825	0,168	0,336	Крупность 0–40 мм; $C_{нел}$ – 55,0%; зола – 13,5%; летучие – 27,5%; S – 0,64%
Известь	0,021	0,043	0,086	($CaO+MgO$) > 90%; SiO_2 – 7,5%; CO_2 – 2,5%; крупность < 10 мм
Кислород, млн м^3	109	303	448	Содержание O_2 > 90%; давление – 0,4–0,5 МПа
Сжатый воздух млн м^3	38	83,1	150	Давление > 0,4–0,5 МПа; точка росы – минус 30–40 °C
Азот, тыс. м^3	200	360	720	Содержание N_2 – 97–98%; давление – 3–5 кПа
Мазут, тыс. т	1,8	5,6	7,5	Теплота сгорания – 10200 ккал/кг; содержание S < 4,5%; давление – 0,5–0,6 МПа; температура > 80–90 °C
Техническая рециркулируемая вода, млн м^3	10	12,8	20	Давление – 0,25–0,40 МПа; взвешенные частицы < 20 мг/л; pH 7,5–8,0; жесткость < 6,4 мг/л
Деминерализованная вода, млн м^3	0,8	2,0	3,5	Давление: для котла – 5,6 МПа, для системы охлаждения – 2,5; pH < 8,5; жесткость < 5 мг/л; растворенный O_2 – 20 мг/кг
Электроэнергия, млн кВт·ч	12	21,3	35	Два кабеля в свинцовой оболочке на напряжение 6,6 кВ от двух независимых источников

Таблица 6.19

Удельный расход материалов и выход побочной продукции процесса Ромелт, единиц/т чугуна

Расход	Модули А, В, С
Железная руда, кг	1580–1585
Уголь, кг (Индия)	1345–1375
Известь, кг	170–175
Кислород, м^3	895–910
Сжатый воздух, м^3	300–315
Деминерализованная вода, м^3	6,5–7,0
Производство:	
Жидкий чугун, кг	1000
Гранулированный шлак, кг	440–445
Пар энергетических параметров, т	5,5–6,0
Электроэнергия, кВт·ч/т жидкого чугуна:	
Всего	1100–1200
Избыточная энергия на сторону	420–650

6.5.6. Процесс Ausiron (Ausmelt)

Одностадийный процесс получения чугуна из неподготовленных железорудных материалов с использованием в качестве топлива энергетического угля в стационарном подовом агрегате прямоугольного сечения в горизонтальной плоскости (рис. 6.31), отличающийся от процесса Ромелт только способом подачи дутья и кислорода в агрегат, был разработан в 1990-х годах австралийской фирмой «Ausmelt Ltd». Новый способ выплавки чугуна получил название Ausiron-процесс. Разработка технологии началась в начале 90-х годов сначала на опытной установке производительностью 1 т/ч на металлургическом заводе фирмы «Ausmelt» в Данденонге (Австралия). Дальнейшую отработку технологии и технических решений проводили на опытной установке производительностью 2 т/ч на заводе Whyalla. Новая опытная установка имела вертикальную плавильно-восстановительную печь (рис. 6.32). Особенностью процесса Ausiron является организация барботажа шлаковой ванны струями обогащенного кислородом дутья, подаваемого через вертикальные фурмы в слой шлака. При этом вместе с дутьем подается измельченный (крупность менее 1 мм) уголь. Образующиеся под действием динамического напора дутья каскады шлака имеют большую поверхность, что обеспечивает эффективную передачу тепла шлаку от газовой фазы. Оптимизация режима барботажа шлаковой ванны (глубина погружения фурм в шла-

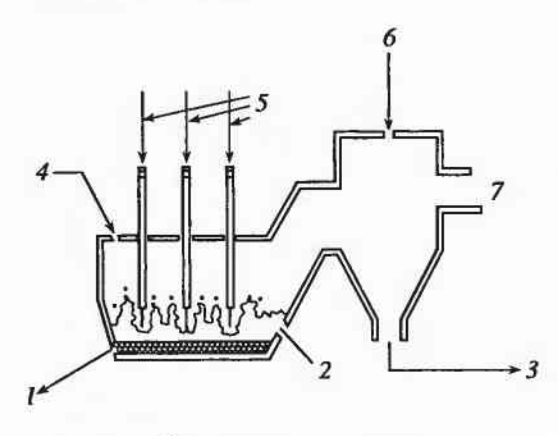


Рис. 6.31. Схема агрегата Ausiron:

1 – выпуск чугуна; *2* – выпуск шлака; *3* – выпуск извести и рециркулируемой пыли; *4* – подача руды, кускового угля, флюсов и рециркулируемой пыли; *5* – фурмы для вдувания воздуха, кислорода и пылеугольного топлива; *6* – загрузка известняка; *7* – отходящие газы к газоочистке, котлу-утилизатору и в трубу

ковый слой, интенсивность продувки, концентрация кислорода в дутье) является наиболее сложной технологической задачей в данном процессе и определяет степень утилизации тепла газов, а следовательно, и расход топлива в процессе. Вторичный обогащенный кислородом воздух подается в зону дожигания через внешний канал вертикальной фурмы. За счет этого воздуха обеспечивается полное дожигание газов в реакторе. Так же как и в плавильно-восстановительной печи Ромелт, в реакторе Ausiron поддерживается давление ниже атмо-

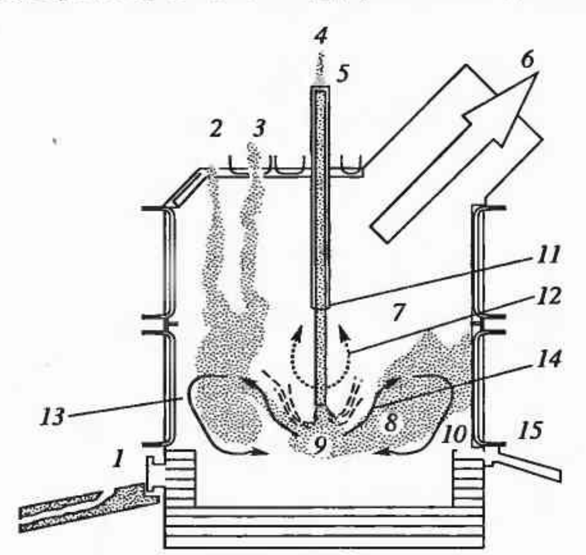


Рис. 6.32. Схема плавильно-восстановительной печи Ausiron:

1 – чугун; *2* – уголь; *3* – руда; *4* – кислород, воздух, мелкий уголь; *5* – кислород, воздух; *6* – горячие отходящие газы; *7* – зона дожигания газов; *8* – зона восстановления железа из шлака; *9* – зона первичного сжигания топлива; *10* – шлак; *11* – ванна жидкого металла; *12* – газ (CO); *13* – восстановительная зона; *14* – слабо окисленная зона; *15* – шлак

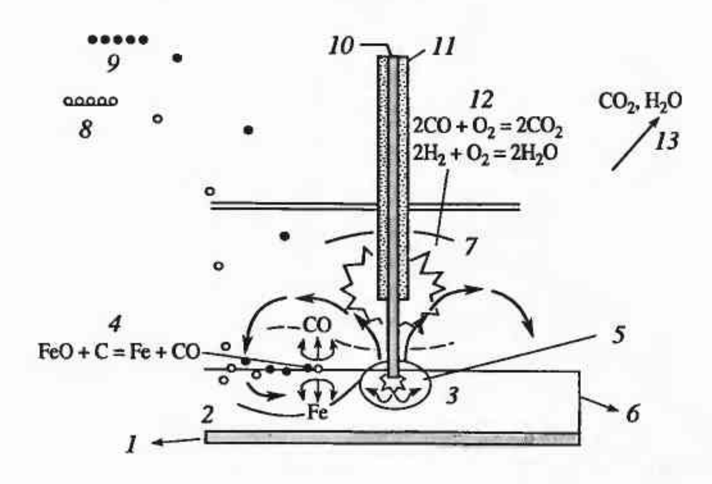


Рис. 6.33. Схема протекания реакций в процессе Ausiron:

1 – чугун; *2* – зона восстановления железа из шлака; *3* – зона первичного сжигания топлива; *4* – зона восстановления; *5* – неполное горение топлива; *6* – шлак; *7* – зона дожигания газов; *8* – железная руда; *9* – уголь; *10* – топливо + воздух + кислород; *11* – воздух + кислород; *12* – дожигание газов; *13* – горячие отходящие газы

сферного. Основные химические реакции, протекающие в шлаковой ванне и в газовой фазе печи Ausiron, представлены на рис. 6.33. При отработке и испытании технологии процесса на опытной установке применяли различные по богатству железорудные материалы (от 48 до 67% Fe) и различные угли. При этом получаемые чугуны содержали: 1,7–4,0% C;0,06–0,18% Si; 0,01–0,1% P . Баланс фосфора показал, что в металл переходит не более 20% фосфора, поступающего в ванну с железорудными материалами и топливом. Содержание фосфора в металле определяется окисленностью шлака. Содержание железа в шлаке в экспериментах с различными рудами изменялось в пределах 4,0–7,9%, а степень извлечения железа в металл даже из низкокачественных железистых песков достигала до 96%. Сера, поступающая в ванну с шихтой и топливом, перераспределяется в основном между газом, пылью и шлаком. В металле оставалось не более 1% S. Отличительной характеристикой процесса Ausiron является полное дожигание газов в рабочем пространстве печи, что требует утилизации только физического тепла отходящего газа. По мнению специалистов фирмы «Ausmelt Ltd», результаты испытаний позволяют планировать строительство промышленного модуля Ausiron производительностью до 500000–750000 т/год.

6.5.7. Процесс TECNORED

После пяти лет исследовательских работ, испытаний и оценки сырья и топлива, лабораторных и пилотных испытаний процесса в 2000 году фирмой «Tecnologia de Auto-Reducao Ltd» (TECNORED) в Бразилии завершена отработка технологии и оборудования процесса, названного TECNORED , в котором в качестве исходного железорудного сырья могут использоваться железорудный концентрат, мелкая руда и железосодержащие металлургические отходы, в качестве восстановителя – пековый кокс, коксовая мелочь или уголь, а в качестве топлива – уголь, низкокачественный кокс или полукокс. Общая схема процесса (рис. 6.34) включает технологические операции по производству рудоугольных окатышей и их безобжиговому упрочнению, проплавке этих окатышей в шахтной печи TECNORED с использованием горячего дутья. Избыточная энергия отходящего из печи колошникового газа используется для нагрева дутья и производства энергетического пара. Безобжиговое упрочнение окатышей может производиться либо их выдержкой на открытом воздухе в течение 10–28 суток, либо путем обработки влажным горячим газом (отходящим газом воздухонагревателей) в течение от 30 минут до нескольких часов (в зависимости от используемого при производстве рудоугольных окатышей или брикетов связующих веществ). В некоторых случаях окускованные материалы можно загружать в плавильную печь в сыром виде без упрочнения.

Процесс выплавки чугуна из рудоугольных окатышей осуществляется в низкошахтной печи с отдельной загрузкой в нее твердого топлива и рудоугольных окатышей. В проекте промышленного модуля TECNORED отверждение офлюсованных рудоугольных окатышей перед загрузкой их в шахтную печь производится путем сушки их в бункерах дымовыми газами воздухонагревателей. Так же как в плавильной печи-газификаторе Corex, в горне плавильно-восстановительной печи TECNORED имеется коксовая насадка, которая формируется либо из образующегося в печи из угля полукокса, либо непосредственно из кокса, используемого в качестве топлива (см. рис. 6.35). Горячее дутье подается в плавильно-восстановительную печь через два ряда фурм: в нижний ряд фурм – для сжигания твердого топлива, в верхний – для дожигания горновых газов (CO и H_2) с целью увеличения их температуры на входе в восстановительную шахту печи и интенсификации за счет этого процесса восстановления рудоугольных окатышей. Частично восстановленные окатыши плавятся на выходе из шахты, и окончательное восстановление железа из железистых шлаков происходит углеродом коксовой насадки в горне печи. Наличие коксовой насадки

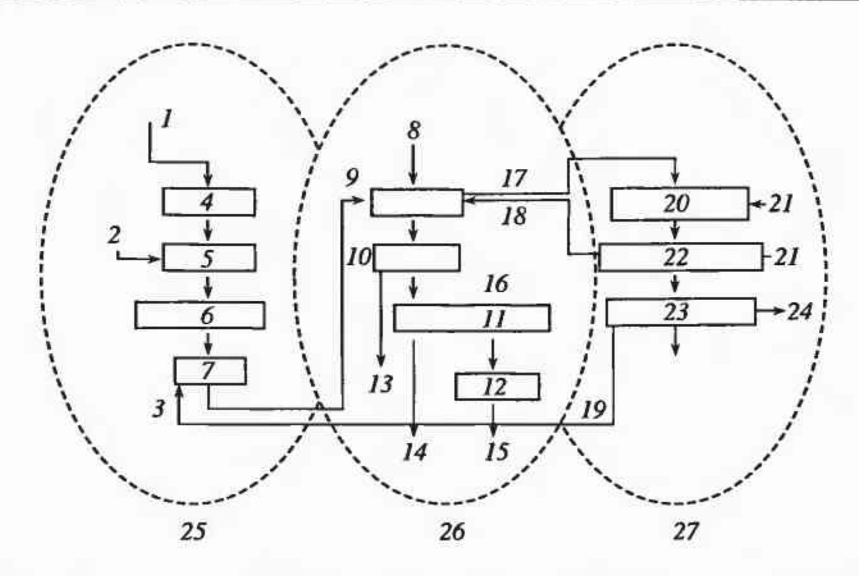


Рис. 6.34. Общая схема технологических операций по переработке сырьевых материалов в чугун процессом TECNORED:

1 – мелкая железная руда, железосодержащие отходы, пековый кокс, уголь или коксовая мелочь; *2* – известь, бентонит, цемент; *3* – низкотемпературный влажный воздух; *4* – измельчение; *5* – смешивание; *6* – окомкование; *7* – упрочнение; *8* – металлургический кокс или кусковый уголь; *9* – плавление; *10* – выпуск продуктов плавки; *11* – десульфурация; *12* – разливка чугуна; *13* – шлак; *14* – жидкий чугун; *15* – чушковый чугун; *16* – десульфурирующие агенты; *17* – колошниковый газ; *18* – горячее дутье; *19* – пар; *20* – сжигание; *21* – воздух; *22* – теплообменник; *23* – паровая турбина-электрогенератор; *24* – электроэнергия; *25* – фабрика окомкования; *26* – плавильно-восстановительный цех; *27* – агрегаты для нагрева дутья и очистки газа

в печи обусловливает возможность восстановления кремния и марганца и получение чугуна, практически не отличающегося от доменного.

Отработку технологии процесса проводили на пилотной установке в Джойнвиле. В качестве исходного железосодержащего сырья для производства рудоугольных окатышей использовали: мелкую железную руду и железорудные концентраты с содержанием железа от 58 до 68%, металлургические отходы (доменный и сталеплавильные шламы, колошниковую и агломерационную пыль, прокатную окалину, отсевы окисленных и металлизованных окатышей, пиритные огарки), а в качестве восстановителей: углеродсодержащие металлургические шламы, коксовую мелочь, шламы коксохимического производства, колошниковую пыль доменных печей, мелочь пекового кокса, древесноугольную мелочь. В качестве связующего, в зависимости от исходного железосодержащего сырья, применяли:

- для природного сырья – известь, портланд-цемент, органические связующие, известняковую мелочь;
- для металлургических отходов – доменный шлак, шлак ДСП и конвертерный шлак;
- для прочих отходов – летучую золу.

В качестве твердого топлива в плавильно-восстановительной печи использовали: низкопрочный (китайский) кокс, высокозольный полукокс, антрацит, сырой пековый кокс, деревянные бруски (до 20% в смеси с коксом), древесный уголь, термообработанные деревянные бруски, куски текстильных отходов (до 20% в смеси с коксом), текстильный пух (до 20% в смеси с коксом).

При проведении испытаний процесса в пилотной установке TECNORED из рудоугольных окатышей или брикетов выплавляли передельный чугун и феррохром. Кроме того, чугун получали, переплавляя в плавильно-восстановительной печи металлизованные окатыши и металлолом.

Основные показатели расхода сырья, топлива и энергии при выплавке чугуна процессом TECNORED, полученные на основе результатов экспериментов на пилотной установке, приведены в табл. 6.20.

Показатели работы плавильно-восстановительной печи пилотной установки TECNORED, полученные при выплавке чугуна из металлической стружки (крупность 1–30 мм, состав в %: 2,3–3,5 C; 0,8–1,5 Si; 0,02–0,15 S; 0–0,2 FeO) и металлизованных окатышей (размер 5–14 мм, состав в %: 85,47 $Fe_{мет}$.; 8,53 FeO; 2,19 C; пустая порода остальное), приведены в табл. 6.21.

В настоящее время разработана модульная концепция завода с процессом TECNORED, в которой производительность агрегата составляет 150000 т/год. По расчету фирмы TECNORED, капитальные затраты на строительство такого завода составят 22,5 млн дол. США или 1 50 дол./т, а себестоимость получаемого чугуна (табл. 6.22) для условий завода в США и завода в Бразилии соответственно 92,5 и 65 дол. США/т.

Наиболее перспективным направлением применения процесса TECNORED, применяемого для выплавки чугуна из первичного железорудного сырья (вариант А, себестоимость чугуна 105 $/т) или из металлизованных окатышей с невысоким содержанием железа (вариант Б, себестоимость чугуна 155 $/т), фирма «Tecnologia de Auto-Reducao Ltd» считает интеграцию его в структуру мини-заводов, работающих на 100% металлолома. В этих двух случаях (табл. 6.23) использование в составе металлошихты ДСП 35% чугуна TECNORED позволяет существенно снизить себестоимость выплавляемой стали и быстро окупить капзатраты на строительство модуля.

Таблица 6.20

Технико-экономические показатели процесса TECNORED

Показатель	Величина и размерность
Степень извлечения железа	Более 99%
Расход восстановителя	0,3–0,4 т/т чугуна. Нижний предел – низкозольнистая коксовая мелочь, пековый кокс; верхний предел – высокозольный некоксующийся уголь
Расход кокса	0,30–0,35 т/т чугуна
Расход связующих и флюса	0,05–0,12 т/т чугуна. Нижний предел – для богатого сырья и низкозольнистого восстановителя; верхний предел – для бедного сырья и высокозольного восстановителя
Расход электроэнергии	140 кВт·ч
Трудозатраты	0,5–0,2 чел·ч/т чугуна. Нижний предел – для модуля производительностью 0,5 млн т/год; верхний предел – для модуля производительностью 0,15 млн т/год
Обслуживание и запчасти	5% от капиталовложений в год
Побочная продукция	Отходящий газ 1,8 Гкал. Калорийность 800 ккал/м^3
Шлак	100–350 кг/т. Нижний предел – для низкозольнистого восстановителя и богатого сырья; верхний предел – для высокозольнистого восстановителя и бедного сырья

Таблица 6.21

Показатели работы плавильной печи TECNORED на металлизованных окатышах и металлической стружке

Показатель	Металлизованные окатыши	Стружка
Производительность, т/ч	5–6	4–5
Расход топлива	119 кг С/т	95–105 кг кокса/т
Содержание, %:		
C в чугуне	4,0	2,5–2,8
Si	0,2	0,5–0,8
S	Н.Д.	0,08–0,3
FeO в шлаке	1,5	1,0–3,0
Выход шлака, кг/т	57	30–45
Извлечение железа, %	99,7	>98
Стоимость переплава, $/т	17–25	13–18
Капзатраты на печь, $/т·год	25–35	20–30

Таблица 6.22

Себестоимость чугуна TECNORED

Статья расхода	Завод в США			Завод в Бразилии	
	Единиц/т	Цена, $/ед.	Стоимость,$/т	Цена, $/ед.	Стоимость, $/т
Железорудный концентрат, 67% Fe	1,46 т	25	36,5	12	17,5
Восстановитель – некоксующийся уголь из ЮАР	0,35 т	40	14	40	14
Твердое топливо, низкопрочный кокс из Китая (12% золы)	0,35 т	70	24,5	70	24,5
Флюс и связующие	0,08 т	50	4,0	50	4,0
Электроэнергия	140 кВт·ч	0,025	3,5	0,025	3,5
Трудозатраты	0,5 чел·ч	25,0	12,5	8,0	4,0
Обслуживание и запчасти			7,5		7,5
Всего затрат			102,5		75
Побочная продукция:					
Шлак	0,25 т	6,0	1,5	6,0	1,5
Отходящий газ	1,8 Гкал	4,72	8,5	4,72	8,5
Себестоимость			92,5		65,0

Капитальные затраты на строительство модуля TECNORED мощностью 0,33 млн т чугуна/год оцениваются фирмой величинами около 50 млн. дол. (вариант А) и около 12 млн дол. США (вариант Б).

Таблица 6.23

Себестоимость электростали на мини-заводе мощностью 1 млн т в год при различных составах металлошихты

Статья расхода	100% скрапа	65% скрапа + 35% чугуна, TECNORED	
		Вариант А	Вариант Б
Металлолом, %/$/т	100/170	65/110,5	65/110,5
Чугун TECNORED, %/$/т	–	35/47,0	35/54,5
Электроэнергия, кВТ·ч/т/$/т	450/15,75	250/8,75	250/8,75
Электроды, кг/т/$/т	2,0/5,25	0,85/2,25	0,85/2,25
Прочие расходы, $/т	9,0	9,0	9,0

6.6. Сравнение различных процессов жидкофазного восстановления

Схематичный обзор концепций способов восстановления с расплавлением на пылеватой руде показан на рис. 6.35. При процессах Finex, Dios и Hismelt используется метод кипящего слоя для восстановления пылеватой руды до металлизованного материала или для частичного восстановления пылеватой руды до FeO. При CCF пылеватая руда восстанавливается до FeO в циклонных плавильных агрегатах и одновременно с этим расплавляется. Полное восстановление до железа, так же как и науглероживание до чугуна, происходит при Finex-процессе в углеродистом слое плавильного газогенератора, при Dios, Hismelt и CCF в шлакометаллической ванне. Метод ROMELT не имеет стадии предварительного восстановления; вся металлургическая работа происходит в шлакометаллической ванне подовой печи. Поэтому говорят о методе восстановления с расплавлением в слое (Finex) и в ванне (CCF, Dios, Hismelt, ROMELT).

По рис. 6.36 восстановление пылеватой руды в слое Finex-процесса осуществляется в сущности до степени восстановления 90% благодаря прямому восстановлению (газ/твердая фаза). При Dios, Hismelt и CCF процессах в ванне в результате прямого восстановления пылеватой руды степень восстановления доводится только до 20–30% FeO, причем при CCF косвенное восстановление протекает в фазах газ/жидкость. Бóльшая часть превращается в железо благодаря прямому вос-

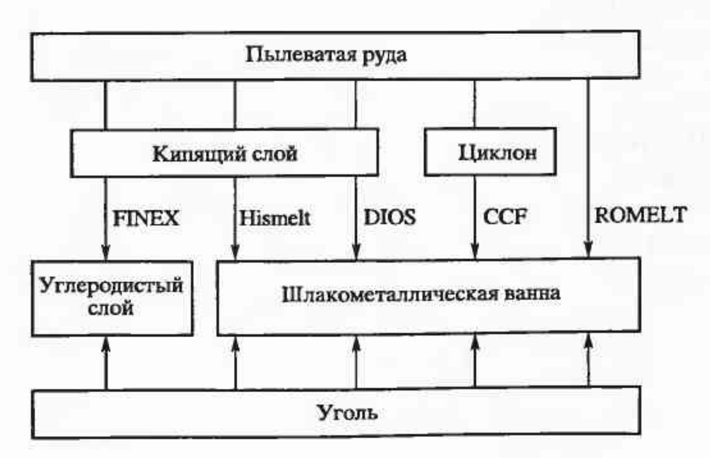


Рис. 6.35. Процесс жидкофазного восстановления пылеватой руды (схематично)

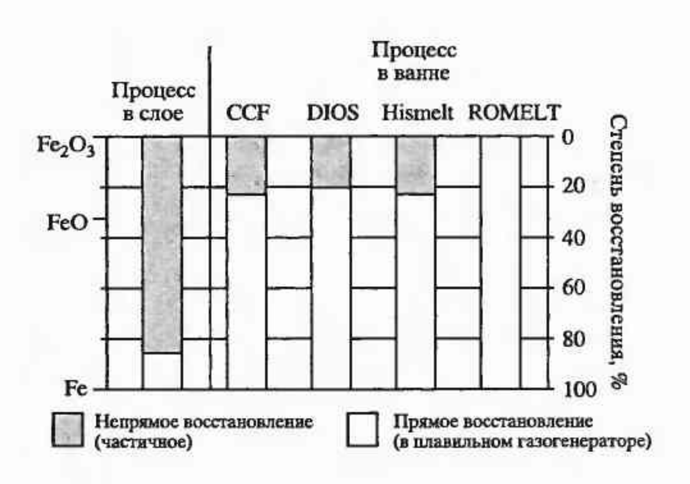


Рис. 6.36. Процесс жидкофазного восстановления пылеватой руды: прямое и косвенное восстановление

становлению (жидкость/твердая фаза). ROMELT-метод использует это на 100%.

С теоретической точки зрения, при широком использовании прямого восстановления можно получить низкий расход угля как при преимущественно косвенном восстановлении. Для сравнительной дискуссии концепций методов, в частности для оценки экологического аспекта, необходим дополнительный анализ энергобаланса и подробное рассмотрение процесса восстановления соответствующего метода.

Для этого целесообразно использовать диаграмму Риста, с помощью которой, с одной стороны, можно представить восстановление руды до железа, а с другой – изменение количества восстановителя.

Первоначально эта диаграмма разрабатывалась для доменного процесса и представляла по форме изменение состояния в системе Fe–O–C. Для процессов восстановления с расплавлением диаграмма модифицируется в систему Fe–O–C–H из-за прямого введения угля, содержащего H. На абсциссе нанесено мольное соотношение $(O+H_2)/(C+H)$ восстановителя. При мольном отношении от 0 до 1 протекает прямое восстановление, от 1 до 2 – косвенное. Мольное соотношение 1 означает, что введенный восстановитель уголь отнесен к сумме $CO + H_2$ (степень использования СИ = 0%). При показателе 2 уголь отнесен к сумме $CO_2 + H_2O$ (СИ = 100%). Степень использования (СИ) можно определить следующим образом:

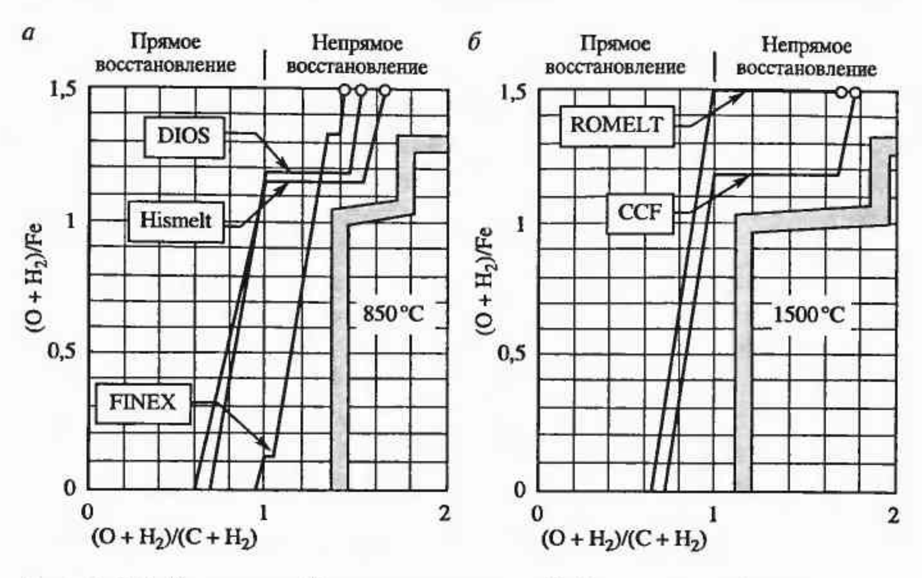


Рис. 6.37. Диаграммы Риста для процессов В-Р на пылеватой руде

$$СИ = \frac{X_{CO_2} + X_{H_2O}}{X_{CO} + X_{CO_2} + X_{H_2} + X_{H_2O}},$$

где X_i – мольная концентрация газовых компонентов i (i = CO, CO_2, H_2 и H_2O)

На ординате модифицированной диаграммы нанесено мольное соотношение (O + H_2)/Fe. Для руд, которые не имеют или в которых содержание H_2 пренебрежимо мало, используются ординатные значения к O/Fe.

На рис. 6.37, *а* приведена диаграмма для процесса, где условие равновесия косвенного восстановления соответствует температуре 850 °C. Это относится и к процессам Finex, Dios и Hismelt, так как температура восстановления этих методов в кипящем слое находится примерно при этой же температуре. Рис. 6.37, *б* относится к условию равновесия косвенного восстановления при 1500 °C, рабочей температуре CCF – циклонного плавильного агрегата. На этой диаграмме нанесена также рабочая линия для Romelt-процесса. Этот процесс работает только с прямым восстановлением, поэтому отмеченная граница равновесия не существенна. Наклон рабочей линии указывает на удельный расход восстановителей C и H_2 на моль Fe. Малый наклон означает малый расход угля.

В области горизонтального отрезка рабочей линии благодаря окислению восстановителя газообразным кислородом вырабатывает исключительно тепло, а восстановительная работа отсутствует. Это тепло необходимо использовать для подогрева шихтовых материалов до температуры плавления, а также для покрытия энтальпии эндотермических реакций, причем необходимо, чтобы КПД теплообмена оставался достаточно высоким. Верхний конечный продукт рабочей линии указывает на соответствующую степень использования отходящих газов. Все процессы в ванне отличаются высоким коэффициентом дожигания отходящих газов (СИ = 55–70%) прямого восстановления образующихся газов. Этим можно объяснить высокую СИ отходящих газов этих процессов. При Dios-процессе часть отходящих газов расходуется на газификацию пылеватой руды, чем и объясняется относительно низкая степень окисления отходящих газов в сравнении с другими процессами, протекающими в ванне.

Рабочая линия Finex-процесса в основном находится в области прямого восстановления. Оба коротких отрезка представляют тепловую энергию, которая, с одной стороны, используется для подогрева пылеватой руды в реакторах подогрева, а с другой – при горении пылевой фракции плавильного газогенератора.

В табл. 6.24 представлены степень дожигания отходящих газов, количество CO_2, образующееся по ходу процесса и выносимое отходящими газами, а также энергетический баланс, включая чистую потребность в энергии.

Содержащееся в отходящих газах количество CO_2 определяют с помощью удельного расхода угля и степени дожигания отходящих газов.

Расход чистой энергии во всех процессах восстановления с расплавлением, за исключением Ромелт-процесса, находится в сопоставимых пределах. Все процессы В-Р производят дымовые газы, и при этом теряется энергия, которая при обычном ходе доменной печи и Corex экономно используется.

В процессах CCF и ROMELT образуются дымовые газы с низкой теплотой сгорания и с заметно высокой температурой (от 1500 до 1700 °С). Они пригодны для производства пара или для нагревательных целей посредством сжигания. Количество энергии в дымовых газах Hismelt-процесса находится, правда, существенно выше, чем при CCF- и ROMELT-процессах, но теплота сгорания газов снижается из-за содержания N_2 (ввиду применения горячего дутья). При CCF, Hismelt и Romelt возникают также значительные количества водяного пара из-за необходимости охлаждения компонентов установки, чье использование влияет на экономичность процесса.

Таблица 6.24

Процессы жидкофазного восстановления пылеватой руды

Характеристика	Процесс				
	Finex	Dios	Hismelt	CCF	ROMELT
Степень дожигания, %	5	45	55	65	70
CO отходящих газов, %	40	50	70	80	70
Количество CO_2 в отходящих газах, кг/т чугуна	1050	1120	1200	1700	1930
Энергетический баланс, ГДж/т чугуна.					
Приход:					
уголь	27,5	23,6	19,3	22,3	29,0
горячее дутье	—	—	3,3	—	—
Расход:					
отходящие газы	13,7	10,2	7,1	2,0	3,9
пар	—	—	2,3	5,9	4,6
чугун	3,3	2,7	2,7	2,7	3,1
Расход чистой энергии	10,5	10,7	10,5	11,7	17,4

Дымовые газы Dios-процесса имеют большое количество отходящей энергии и высокую теплоту сгорания. Этот газ пригоден для нагрева без добавления улучшающих добавок калорийного, высококачественного газа.

Дымовые газы Finex-процесса пригодны благодаря своей высокой теплоте сгорания и большому количеству выходной энергии не только для *G* и *D* энергетических установок, но и в качестве исходного материала для металлургических и химических целей.

Влияние размера зерна пылеватой руды на концепцию процесса. Сегодня в мире около четырех пятых всей железорудной части шихты перерабатывается в виде агломерата или окатышей и лишь одна пятая – в виде кусковой руды. Шихта для производства агломерата характеризуется размером зерна < 8 мм и для окатышей < 0,1 мм. Цель Finex- и Dios-процессов в том, чтобы переработать концентрат в частицы определенных размеров, при CCF и Hismelt применяется фракция от 0,1 до 1 мм. При Ромелт-процессе возможна загрузка пылеватой руды с частицами крупного помола как для агломерации.

Размер зерна пылеватой руды, пригодной для металлургического передела, определяется, главным образом, выбором подходящего процесса. Это удобно пояснить с помощью «REH-диаграммы». С помощью этой диаграммы на основе числа Рейнольдса Re_p, коэффициента

сопротивления C_D, числа Архимеда Ar и безразмерного числа M могут быть описаны жидкотекучие состояния твердых частиц в потоке газа и жидкости. Приведенные безразмерные показатели определяются по следующим выражениям:

$$\mathrm{Re}_p = \frac{u \cdot d_p}{\nu}; \tag{6.13}$$

$$\frac{1}{C_D} = \frac{3}{4} \cdot \frac{u_2}{g \cdot d_p}; \tag{6.14}$$

$$Ar = \frac{g \cdot d_p^3}{\nu^2}; \tag{6.15}$$

$$M = \frac{u^3}{g \cdot \nu}, \tag{6.16}$$

где u – скорость газа в пустой трубе, м/с; d_p – диаметр частицы твердого вещества, м; ν – кинематическая вязкость газа, $м^2/с$.

Поля «*a*» и «*б*» на REH-диаграмме (рис. 6.38) описывают область работы систем в твердом слое (шахтная печь, подвижный слой), поля «*c*» и «*d*» – рабочую область системы кипящего слоя (гомогенные, турбулентные и циркуляционные) и поле «*e*» – рабочую область реактора переноса.

Как следует из уравнения (6.15) число Архимеда при данном качестве газа и данной плотности твердого вещества прямо коррелирует с диаметром частицы твердого вещества. Таким же образом коррелируется величина M (см. (6.16)) по этим условиям со скоростью в пустой трубе.

При Finex-процессе для гарантированного псевдоожижения широких фракционных составов концентрата нужно выбрать систему кипящего слоя, которая лежала бы преимущественно в рабочей области гомогенно-турбулентного кипящего слоя и частично в области циркуляционного кипящего слоя. Грубые фракции попадают по диаграмме в поле подвижного слоя и не могут быть теоретически ожижены. Из практических опытов известно, что эти фракционные частицы пропорционально меньше псевдоожижаются благодаря тяговому усилию основной массы мелких частиц. На основе опубликованных данных

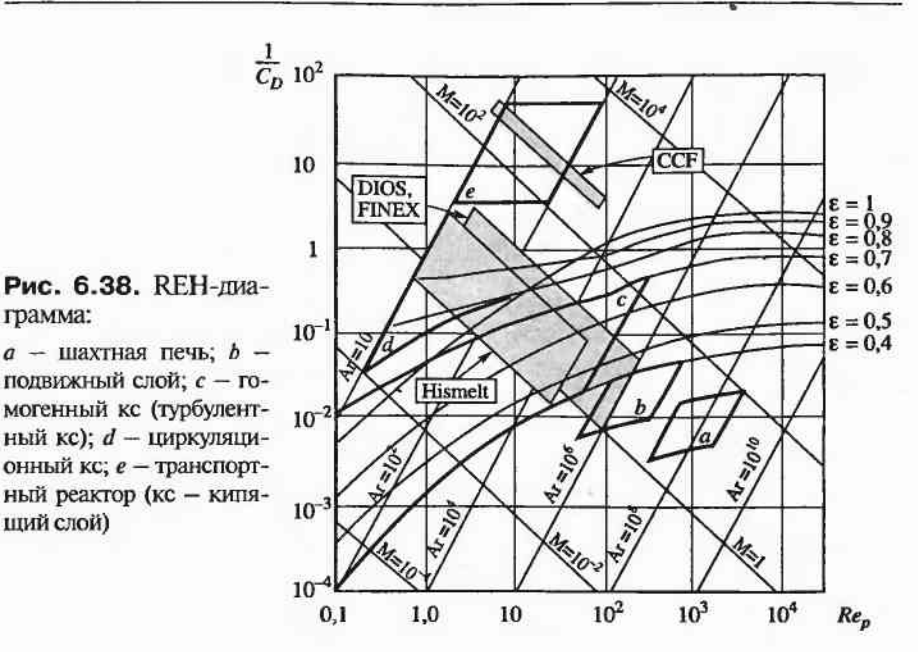


Рис. 6.38. REH-диаграмма:

a – шахтная печь; *b* – подвижный слой; *c* – гомогенный кс (турбулентный кс); *d* – циркуляционный кс; *e* – транспортный реактор (кс – кипящий слой)

допускается, что при Dios-процессе соотношение остается аналогичным.

Для определения рабочей области для Hismelt-процесса (за недостатком опубликованных данных) нужно принять показатели скорости в пустой трубе. Система кипящего слоя, которая была выбрана для Hismelt-процесса, циркуляционно псевдоожижает основную часть фракций (–1 мм). Принято, что грубые фракции > 1мм псевдоожижаются гомогенно-турбулентно. CCF – плавильный циклон работает в области систем реактора для проведения транспортных химических реакций (в потоке газа) и может захватывать также пылеватую руду фракций максимум до 1 мм.

Для повышения экономичности процесса нужно минимизировать потери твердых материалов. Для этого в реакторах кипящего слоя процессов Finex, Dios и Hismelt применяют циклоны для рециклинга пылеватых частиц в кипящий слой. Необходимо предусматривать такие же меры для процесса CCF.

Влияние типа процесса на качество чугуна. В табл. 6.25 сопоставляются показатели качества (температура выпуска, содержание C, Si, S и N) чугуна.

Finex – чугун аналогичен чугуну доменной печи и Corexa по содержанию C, Si и S. Чугун Dios, Hismelt и CCF обнаруживает в сравнении с чугуном доменной печи и Corex более низкое содержание C и Si, а также высокое содержание S. Шлаки этого процесса богатые FeO

Таблица 6.25

Показатели качества чугуна

Показатель	Домна	Corex	Finex	Dios	Hismelt	CCF	Ромелт
Восстановитель Руда	Кокс кусковая	Уголь кусковая	Уголь пылеватый	Уголь пылеватый	Уголь пылеватый	Уголь пылеватый	Уголь пылеватый
Температура выпуска	1450–1550	1450–1550	1450–1550	1500	1440–1530	1400–1550	1350–1500
Состав чугуна:							
C, %	4,0–5,3	4,0–5,0	4,0–5,0	4,0	3,0–4,2	2,0–4,0	4,0–4,8
Si, %	0,2–0,8	0,2–0,8	0,2–0,8	0,05	0,05	0,05	0,01–0,1
S, %	0,01–0,05	0,01–0,05	0,01–0,05	0,15-0,25	0,15–0,25	0,25	0,025–0,06
N, ppm	60	20	20	Выше 150	Выше 150	Выше 150	60

(2–5% массовой доли FeO) определяют высокое содержание S, которая снижает растворимость углерода в чугуне. Ромелт достигает по содержанию C и S значений доменной печи и Corexa, содержание Si снижено.

Для производства качественной высокоценной пластичной стали имеет значение содержание N. При Dios и CCF N_2 вдувают донным способом для контроля движения в ванне. При Hismelt в чугунную ванну вдувают уголь вместе с N_2. Содержание N в чугуне Ромелт-процесса находится в той же области, что и для чугуна доменного процесса. Благодаря применению чистого O_2 содержание N в чугуне Finex, а также Corex-процессов, является достаточно низким (20 ppm).

Общая характеристика современных технологий бескоксового получения чугуна представлена в табл. 6.26.

6.7. Плазменные процессы получения жидкого металла

6.7.1. Плазменная дуга и ее свойства

Современный металлургический процесс должен обеспечивать получение высококачественных металлов и сплавов, быть высокопроизводительным, экономичным и экологически чистым. Любой металлургический процесс протекает при высоких температурах, что

Таблица 6.26

Характеристика современных технологий бескоксового получения чугуна

Показатель	Corex	Finex	Ромелт	Ausiron	CCF	Dios	Hismelt
Тип технологии	ПТВ	ПТВ	ПЖВ	ПЖВ	ПЖФВ	ПЖФВ	ПЖФВ
Уровень разработок	ПУ	ОУ	ДУ	ОУ	ОУ	ДУ	ДУ
Производительность, т/ч	До 95	0,6320 (проект)	2	–	До 20,8	6–9	
Основной восстановитель (топливо)	Уголь	Уголь	Уголь	Уголь	Уголь	Уголь	Уголь
Сырье	Окускованное	Мелкая руда	Мелкая руда, пыли	Мелкая руда, пыли	Мелкая руда, пыли	Мелкая руда, пыли	Мелкая руда, пыли
Доля твердофазного восстановления, %	90–95	80–90	0	0	20–25	20–25	25
Степень дожигания в реакторе окончательного восстановления, %	5–10	5	70–95	Нет данных	25	40–45	50
Степень возврата тепла от дожигания в ванну	0	0	60–70	Нет данных	Нет данных	80–85	80–90
Расход угля, кг/т металла	950–1050	950	650–1100	Нет данных	775	780–950	880
Сжигание угля в шлаковой ванне	Нет	Нет	Есть	Есть	Есть	Есть	Нет
Продувка ванны	Нет	Нет	Боковая	Верхняя	Комбинированная	Комбинированная	Боковая
Дутье для дожигания	Нет	Нет	Кислород	Холодная	Кислород	Кислород	Воздух + до 30%

Таблица 6.26 (окончание)

Показатель	Corex	Finex	Ромелт	Ausiron	CCF	Dios	Hismelt
			(40–70% O_2 + + воздух)	смесь			O_2,1200 °C
Расход O_2, м^3/т металла	530–560	550	750	Нет данных	540	680	Экв. 850–1350 м^3 O_2/т
Давление в реакторе жидкофазного восстановления, Па	До $5 \cdot 10^5$	До $5 \cdot 10^5$	<1330	<1330	Нет данных	До $3 \cdot 10^5$	$1{,}5 \cdot 10^5$
Барботаж металлической ванны	Нет	Нет	Нет	Нет	Есть (N_2)	Есть (N_2)	Есть (CO, H_2, N_2)
Температура металла, °C	1450–1550	1450–1550	1350–1500	1350–1500	1400–1550	До 1500	1480
Содержание в металле, %							
[C]	4,4–4,8	4,0–5,0	3,5–4,8	1,7–4,0	2,0–4,0	3,0–4,0	3,5–4,5
[Si]	0,6–0,8	0,2–0,8	0,01–0,10	0,06–0,18	0,05	<0,05	0,001
[S]	0,01–0,03	0,01–0,05	0,025–0,08	0,001–0,28	0,25	0,15–0,25	0,10–0,15
[Mn]	0,2–0,5	Нет дан.	0,1–0,2	Нет дан.	Нет дан.	0,1	0,02–0,06
[P]	0,10–0,15	0,10–0,15	0,05–0,10	0,01–0,10	0,05–0,10	0,05–0,10	0,01–0,05
(FeO)	<0,5	<0,5	1,5–3,0	4,0–17,0	Нет дан.	4,0–5,0	3,0–6,0

Примечание. Условные обозначения технологий: ПТВ – преимущественно твердофазного восстановления; ПЖВ – полностью жидкофазного восстановления; ПЖФВ – преимущественно жидкофазного восстановления. Условные обозначения установок: ПУ – промышленная; ОУ – опытная; ДУ – демонстрационная.

вызывает необходимость использования топлива. В развитых капиталистических странах доля черной металлургии в потреблении энергии составляет 4–17% общего расхода и 13–32% от доли, потребляемой промышленностью.

Перспективы развития энергетических ресурсов указывают на постоянное уменьшение доли углеводородсодержащего топлива в общем энергетическом балансе и возрастание доли энергии, получаемой на атомных, гидравлических и тепловых электростанциях.

Металлургия в настоящее время потребляет, главным образом, наиболее дефицитные органические виды топлива – коксующиеся угли и природный газ, поэтому перспективной является разработка технологии металлургических процессов с увеличенным расходом электроэнергии и сокращенным расходом органических топлив и восстановителей. Одно из средств решения этой задачи – применение плазменной технологии, при которой горячие восстановительные газы могут быть получены в электрическом разряде путем конверсии или пиролиза углеводородов, нагрева водорода, полученного электролизом или другим способом, нагрева продуктов газификации твердых топлив, а также нагрева отходящих газов металлургических агрегатов и химических производств.

В нормальных условиях газ состоит из нейтральных молекул или атомов и является электрическим изолятором. Однако под действием сильного электрического поля газ нагревается до определенной температуры, происходит пробой газового промежутка и через него начинает проходить электрический ток. Такое физическое явление названо электрическим разрядом. Дуговой разряд отличается от других разрядов относительно высокой плотностью тока, температурой и электропроводностью газа. Дугой принято считать конечную устойчивую форму разряда.

Механизм проводимости газа существенно отличается от механизма проводимости твердого и жидкого вещества. В металлическом проводнике носителем тока являются свободные электроны, а в растворе электролита – положительные и отрицательные ионы. В проводящем газе носителями тока являются как электроны, так и ионы. Отличительная черта газообразного проводника – постоянный взаимообмен между электронами, ионами и нейтральными частицами, происходящий при их столкновении в результате беспорядочного теплового движения.

Если газ молекулярный, то при относительно низкой температуре ($4 \cdot 10^3$ ... $8 \cdot 10^3$ К) происходит диссоциация молекул на отдельные атомы. Этот процесс протекает с поглощением значительного количества тепла и связан с увеличением подводимой к дуге мощности. С возрас-

танием температур до 10^4 K в плазме усиливаются процессы однократной ионизации – расщепления атомов на электроны и ионы. Ионизации атома часто предшествует его возбуждение, т. е. переход одного из электронов на орбиту с более высоким энергетическим уровнем. При действии на атом дополнительной порции энергии электрон выходит из области притяжения ядра и окончательно покидает атом, который превращается в положительно заряженный ион. Процесс ионизации, так же как и диссоциации, связан с поглощением тепла, т.е. превращением кинетической энергии в потенциальную. При температуре свыше $20 \cdot 10^3$ K развиваются процессы многократной ионизации атомов.

В плазме протекает процесс рекомбинации, обратный ионизации, т. е. восстановления нейтральных атомов при взаимодействии положительных ионов с электронами. На границе столба дуги возможен процесс молизации, т. е. соединения атомов в молекулы. Эти процессы протекают с выделением тепла. Таким образом, в столбе дуги непрерывно происходит теплопередача от центра столба к периферии за счет обычной теплопроводности и за счет термодиффузии частиц. В дуговых плазматронах, в которых электрическая энергия посредством газового разряда преобразуется в тепловую и кинетическую энергию плазменной струи, газ нагревается, главным образом, энергией, выделяющейся в столбе дуги.

Различают нетермическую и термическую плазму. В нетермической плазме температура свободных электронов гораздо выше средней температуры газа. Термическая плазма характеризуется равенством температур всех частиц газа. Получение термической плазмы с температурой до 50000 K возможно в электрической дуге, нетермической – в высокочастотных и сверхвысокочастотных разрядах. Для термической плазмы применимы законы идеального газа, так как ввиду высокой температуры плотность частиц в плазме очень мала даже при высоких давлениях.

Температура в столбе электрической дуги колеблется от 4000 до 50000 K в зависимости от условий процесса. Обычно в открытой дуге температура составляет около 4000 K и может колебаться за счет повышения напряжения (скорости движения электронов) и силы тока (числа электронов). Значительного увеличения температуры в столбе дуги можно достичь путем увеличения частоты столкновений частиц в плазме, для этого можно использовать тепловые и магнитогидродинамические эффекты. Сущность теплового эффекта сжатия электрической дуги состоит в ограничении объема плазмы электрической дуги путем охлаждения наружных слоев плазмы. Охлаждение внешней области плазмы снижает ионизацию в этой области, и ток электрического разряда стремится сконцентрироваться в более горячей централь-

ной части электрической дуги. Это приводит к увеличению плотности тока, а следовательно, к увеличению температуры.

При дальнейшем увеличении плотности тока в дуге первостепенное значение приобретает эффект магнитного сжатия столба разряда. При магнитном сжатии плазмы шнур дуги отделяется от стенок электродугового устройства, приводя к увеличению плотности тока в центре разряда. Нагрев частиц твердого материала при температуре плазмы до 10^4K определяется, главным образом, теплопроводностью и конвекцией. Зная основные свойства плазмы и принципы ее получения, а также основные закономерности электрических дуг, можно обоснованно конструировать плазматроны с заданными электротехническими и теплотехническими параметрами.

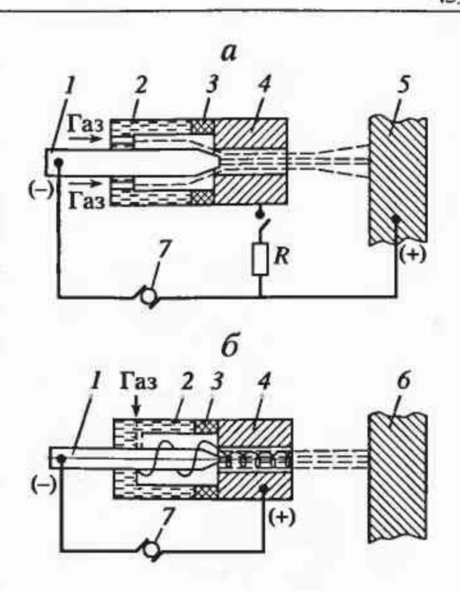


Рис. 6.39. Принципиальные схемы дуговых плазматронов:

а – с дугой прямого действия; *б* – с дугой косвенного действия; *1*, *5* – электроды; *2* – газовая камера; *3* – изоляционная прокладка; *4* – сопло; *6* – обрабатываемый материал; *7* – источник питания

По методу получения низкотемпературной плазмы плазменные генераторы можно разделить на две группы: генераторы с электродами (электродуговые плазматроны) и безэлектродные (высокочастотные и сверхвысокочастотные). Максимальное распространение получили электродуговые плазматроны, работающие на постоянном и переменном токе. Существует два типа дуговых плазматронов: с дугой прямого и косвенного действия (рис. 6.39). Известно несколько десятков схем дуговых плазматронов, условная классификация которых представлена на рис. 6.40.

В плазматронах с дугой косвенного действия тепловая энергия от дуги к обрабатываемому материалу передается струей плазмы, нагреваемой столбом дуги. Такого типа плазматроны применяют для обработки неэлектропроводных материалов (напыление, нагрев, химический синтез). В плазматронах с дугой прямого действия анодом является обрабатываемое изделие, имеющее достаточно большую электропроводность.

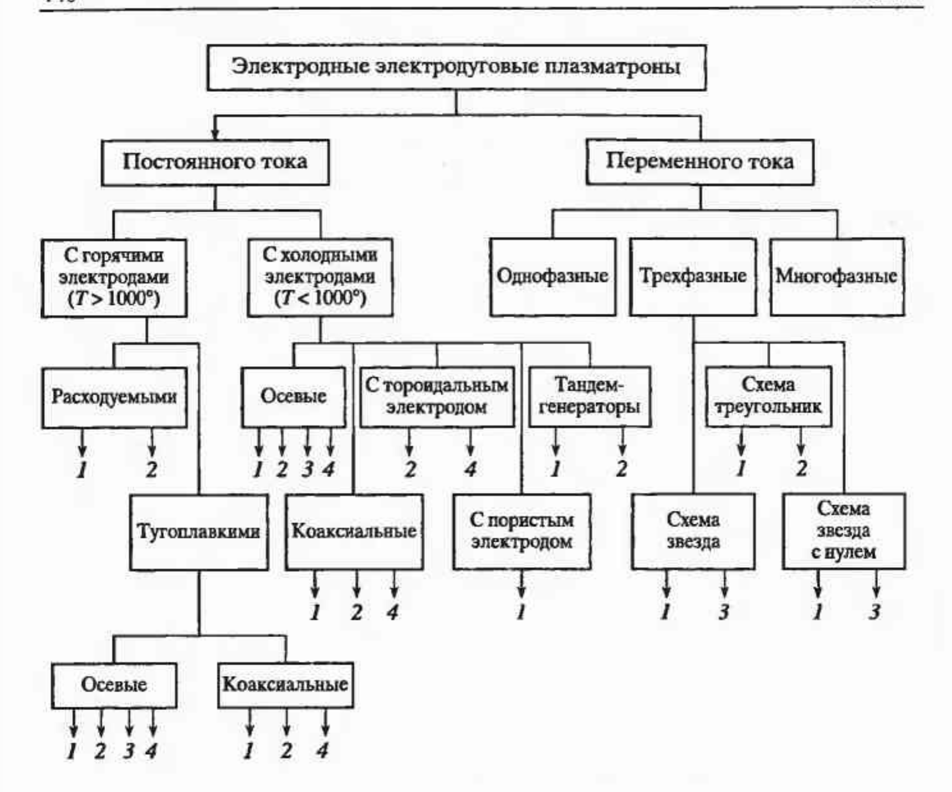


Рис. 6.40. Классификация электродуговых плазматронов:

1 – газожидкостная стабилизация; *2* – магнитная стабилизация; *3* – стабилизация дуги стенкой; *4* – комбинированная стабилизация дуги

Работа плазматрона характеризуется его мощностью, составом, температурой и скоростью плазменной струи, рабочим давлением, промышленным КПД (отношение полной мощности струи ко всей потребляемой электрической мощности) и ресурсом работы. Эти показатели для дуговых плазматронов изменяются в следующих пределах: мощность до 20 МВт; температура струи 3000–50000 К; скорость струи на выходе из плазматрона $1-10^4$ м/с; диапазон рабочего давления $10^{-3}-10$ атм, КПД 75–90%; ресурс работы определяется, главным образом, эрозией электродов и достигает сотен часов. Эрозия электродов происходит из-за тепловых перегрузок и в ряде случаев в результате химического взаимодействия материала электродов с плазмообразующим газом.

Плазменная технология находит широкое распространение в химии (получение оксида азота, ацетилена, цианистых и фтористых соединений, нитридов металлов, карбида кремния и др.), цветной и чер-

ной металлургии (получение чугуна и стали, переплав, обработка металлов, сварка, резка, наплав и напыление). В черной металлургии особо перспективным является прямое получение железа.

6.7.2. Типы агрегатов для осуществления восстановительных процессов

Плазменные восстановительные процессы и агрегаты для их осуществления должны удовлетворять следующим основным требованиям: высокая единичная мощность агрегата; непрерывность процесса; возможность переработки как окускованного, так и пылевидного железорудного сырья – продукта обогащения; эффективная передача тепла от электрической дуги к перерабатываемому материалу; высокая эффективность использования восстановителя; эффективное разделение металла и шлака; минимальный унос перерабатываемого материала; рациональное использование отходящего тепла и восстановленной способности газа.

Применение плазменной технологии для осуществления восстановительных процессов позволяет создавать легко управляемые агрегаты малых габаритов и металлоемкости и, следовательно, капиталоемкости, с высоким уровнем механизации и автоматизации. Благодаря миниатюризации агрегатов снижается вероятность возникновения вредных экологических последствий: применение водородсодержащих газов, а в последующем водорода в качестве восстановителя, снижает вредные выбросы в атмосферу, существенно снижается расход воды для охлаждения агрегатов. Плазменная технология позволяет создавать малостадийные и даже одностадийные металлургические процессы.

В настоящее время имеется много предложений по осуществлению плазменных восстановительных процессов. Однако все они находятся в стадии лабораторных или мелкомасштабных полупромышленных исследований. Все агрегаты для восстановительных процессов можно разделить на противоточные и прямоточные.

К противоточным можно отнести доменную печь с использованием горячего восстановительного газа, получаемого в плазменных генераторах из природного или колошникового, коксового газов и других видов топлив. Горячий восстановительный газ в этом случае вдувается в доменную печь через сопла типовых устройств для подачи дутья (рис. 6.41). Плазменный генератор устанавливается на сопле, и восстановительный газ с температурой 2300–2800 К смешивается с дутьем непосредственно перед поступлением в печь. Эксперименты на доменной печи с диаметром горна 0,3 м показали, что расход кокса может быть доведен до 100–150 кг/т чугуна.

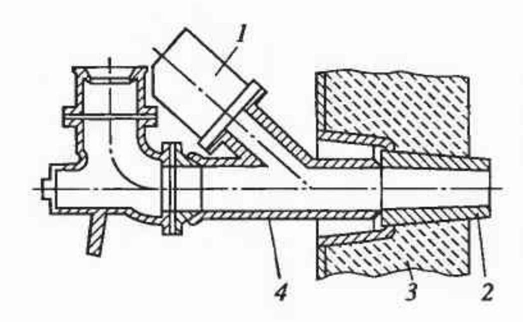


Рис. 6.41. Установка плазменного генератора на сопле устройства для подвода дутья в доменную печь:

1 – плазменный генератор; *2* – воздушная фурма; *3* – футеровка; *4* – сопло

Еще более низкий расход кокса может быть получен в процессе Плазмасмелт, разработанном шведской фирмой «SKF». Агрегатно этот процесс решен как комбинация шахтной печи *1* и двух последовательно расположенных реакторов *2* кипящего слоя (рис. 6.42). В реакторах кипящего слоя мелкий железорудный материал (концентрат) восстанавливается при 1000–1100 K на 50–60% отходящим из шахтной печи газом. Отходящий из реактора кипящего слоя газ, содержащий 10–15% CO и H_2, используется для сушки и подогрева концентрата.

Окончательное восстановление концентрата с получением жидкого чугуна осуществляется в шахтной печи, заполненной коксом. Частично восстановленный концентрат из реактора кипящего слоя вдувается вместе с порошкообразным флюсом и углем в нижнюю часть шахты. Компоненты шихты (частично восстановленный концентрат, флюс и уголь) вдуваются в те области, куда подается нагретый в плазматронах газ. Довосстановление концентрата идет за счет твердого углерода угля, а необходимое тепло для эндотермической реакции восстановления оксидов железа, а также тепло для плавления чугуна и шлака вносится плазмообразующим газом. Газ, образующийся в результате восстановления оксидов железа, частично содержит диоксид углерода, который восстанавливается при прохождении его через коксовую насадку. Газ выходит из шахтной печи с температурой 1300–1500 K, после чего охлаждается до температуры 1000–1100 K, очищается от пыли и подается в реакторы кипящего слоя и частично – в плазменные генераторы в качестве плазмообразующего газа. Суммарный расход тепла в описанном процессе составляет 11,3 ГДж. Расход угля и кокса – соответственно 200 и 50 кг, электроэнергии 1100 кВт·ч на 1 т чугуна.

Имеются предложения по получению жидкого металла в шахтной печи, полностью исключающие использование кокса. В этом случае процесс получения металла становится одностадийным, и из-за полного вывода твердого углерода из процесса конечным продуктом является железо или сталь заданного состава.

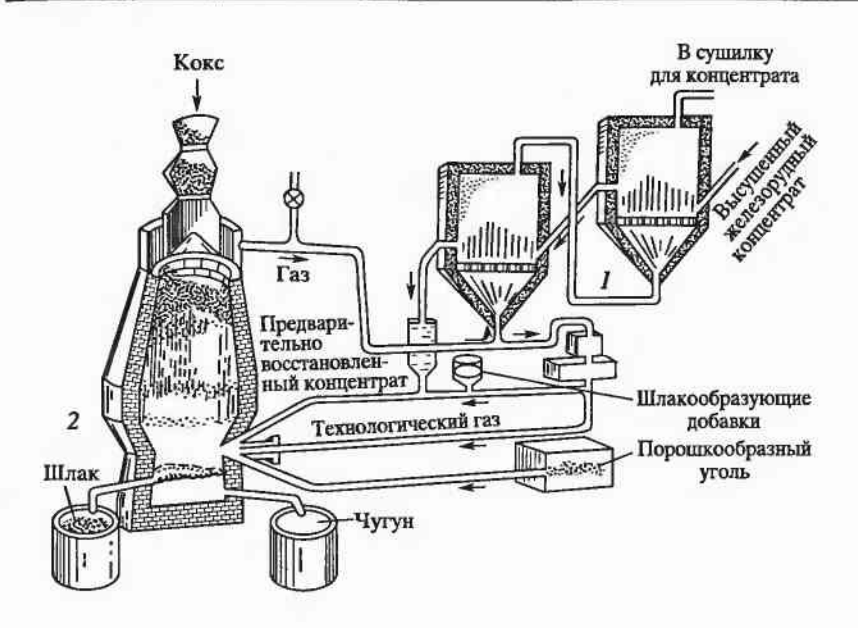


Рис. 6.42. Схема процесса «Плазмасмелт»

Однако при полном исключении кокса из такой печи требуются сохранение сыпучести и кусковатости железорудного материала до момента его расплавления, чтобы обеспечить фильтрацию газа через столб материала. При установке плазменных генераторов вне шахты железорудный материал будет находиться в размягченном состоянии на значительной высоте, в результате чего нарушится фильтрация газа, возрастет подъемная сила газового потока, и столб материалов не будет опускаться. Для того чтобы избежать этого, плазменные генераторы необходимо устанавливать непосредственно в нижней части шахты, аналогично воздушным фурмам на доменной печи.

Шахтные печи, оборудованные плазменными генераторами для получения жидкого металла, удовлетворяют всем требованиям, изложенным выше. Удельная производительность такого агрегата значительно выше, чем доменных печей, и составляет по предварительной оценке 50–60 т/сут с 1 $м^3$ объема агрегата.

Еще большую производительность можно получить в прямоточных плазменных реакторах. В прямоточных реакторах в качестве железорудного материала используется мелкодисперсный концентрат. Благодаря большой реакционной поверхности и высоким температурам процесс восстановления завершается за сотые доли секунды, что обеспечивает огромную удельную производительность. В лабораторных прямоточных реакторах удельная проводительность составляет

900 т/(м^3·сут). Однако энергетические затраты в прямоточных реакторах велики, так как степень использования тепла и восстановительной способности газа в этих реакторах ничтожно малы.

Для плазменных восстановительных процессов, используемых в черной металлургии, предпочтительны противоточные агрегаты, в которых энергетические затраты сопоставимы с затратами при существующей двухстадийной схеме получения железа, а удельные производительности намного выше.

6.7.3. Особенности теплообмена в шахтных печах при использовании плазмы

Высокие технико-экономические показатели процессов прямого получения железа в шахтных печах достигаются при совершенстве тепло- и массообмена между газом и рудными материалами. Тепло- и массообмен улучшается с повышением температуры. Однако при прямом получении железа в шахтных печах необходимость фильтрации газа через столб материалов требует сохранения сыпучести и кусковатости рудного материала до момента его расплавления.

При обычных методах сжигания топлива теплообмен между газом и шихтой в нижней части шахтной печи не обеспечивает достаточно интенсивного снижения температуры газа, в результате чего на значительном участке по высоте печи температура такова, что зона размягченных материалов распространяется на большую высоту.

Интенсивность теплообмена значительно возрастает при нагреве восстановительного газа в плазменном генераторе. Высокая кинетическая энергия газа, нагретого в плазменных генераторах, установленных в нижней части шахты, обеспечивает сверхзвуковую скорость истечения газа из сопла плазматрона, и интенсивность передачи тепла твердому материалу становится в десятки раз больше, чем в случае применения кислородного пламени. При этом снижается температура по высоте шахтной печи, и значительно уменьшается протяженность зоны размягчения материалов, что обеспечивает фильтрацию газа через столб материалов.

Нагрев газа в плазменном генераторе делает возможным получение больших удельных тепловых потоков, обеспечивающих интенсивное плавление железорудных материалов в объеме присопловой области плазматрона. Такой характер плавления железорудного материала приводит к образованию в нижней части шахтной печи поверхности плавления и объема (полости), ограниченного этой поверхностью. При достаточно больших размерах полости ее свод становится неустойчивым, разрушается, и очередная порция материалов поступает в зону плавления.

Если размеры полости малы, то свод, состоящий из кусков железорудного материала, становится динамически устойчивым, материал перестает опускаться, и это приводит к постепенному его нагреву, а следовательно, к размягчению и слипанию, что затрудняет фильтрацию газа, и движение столба шихты прекращается.

Размеры выплавленной полости определяются мощностью плазменного генератора, расходом газа, скоростью его истечения из сопла и размером куска материала.

С увеличением скорости истечения газа возрастает интенсивность теплопередачи от газа к материалу в направлении движения струи, что приводит к увеличению скорости плавления и длины выплавленной полости. По мере увеличения длины полости уменьшается скорость ее распространения. Ширина полости увеличивается только до определенной величины.

Движение железорудных материалов в шахтной печи можно представить как истечение сыпучей среды через отверстие, размеры которого соответствуют размерам выплавленной полости. Из механики сыпучих сред известно, что для свободного истечения кусковых материалов требуется определенное отношение между размерами отверстия ($d_{отв}$) и максимальными размерами кусков (d_k). При нарушении этого отношения над выпускным отверстием образуется динамически устойчивый свод. Величина этого отношения зависит от свойств сыпучих материалов (коэффициента внутреннего трения, крупности кусков, их формы и т. д.).

Для железорудных окатышей при круглом отверстии образование устойчивого свода не происходит при величине $n = d_{отв}/d_k = 6.5$. Для агломерата, куски которого имеют неправильную геометрическую форму и значительно более шероховатую поверхность, критическая величина этого отношения равна 9,5. При эллиптической форме отверстия, как это имеет место в присопловой области плазменного генератора, вероятность образования устойчивого свода исключается при проплавке окатышей, если величина отношения $a/d_k > 6{,}0$ и $b/d_k > 3{,}0$ (a и b – большая и малая оси эллипса).

Таким образом, через определенный промежуток времени, зависящий от газоэлектрических параметров плазменного генератора, размер выплавленной полости достигает предельной величины. При этом, если максимальный размер куска материала не превышает критическое значение отношений $(a/d_k)_{кр}$ и $(b/d_k)_{кр}$, то происходит обрушение свода, и очередная порция материалов заполняет выплавленную полость.

При заданном размере куска железорудного материала можно выбрать необходимые газоэлектрические параметры плазменного гене-

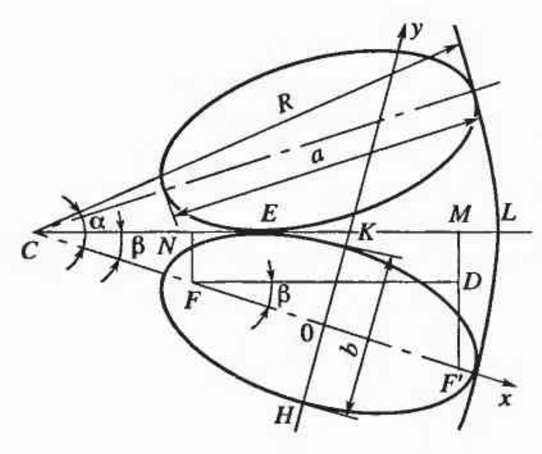


Рис. 6.43. Схема расположения зон плавления:

а – длина зоны плавления; *б* – ширина зоны плавления; α – угол между горизонтальными осями средних зон плавления

ратора, которые сохранили бы критические размеры выплавленной полости, обеспечивающие опускание материалов с заданной скоростью. При несоблюдении критической величины отношения размеров выплавленной полостью образуется устойчивый свод, и опускания материалов не происходит. Дальнейший нагрев материалов увеличивает скорость распространения тепла по высоте слоя, что приводит к его размягчению.

Протяженность зоны размягченных материалов может быть определена аналитически, если принять, что плавление происходит при постоянной температуре и расплав сразу же стекает с поверхности плавящегося куска железорудного материала. В этом случае можно считать, что процесс плавления идет при постоянном тепловом потоке на поверхности. Тепло, подведенное к поверхности, будет расходоваться частично на плавление поверхностных слоев, частично на нагрев нерасплавившегося материала. Таким образом, плавление может рассматриваться как процесс нагрева двухслойного тела, состоящего из плавящегося и нерасплавленного слоев (рис. 6.43). В куске железорудного материала часть нерасплавленного слоя находится в размягченном состоянии.

Если S – толщина расплавленного слоя, а q_2 – удельный тепловой поток на границе плавящегося и нерасплавленного слоев, то на плавление элементарного слоя толщиной ΔS пойдет удельный тепловой поток q_1, а на нагрев нерасплавившегося слоя толщиной δ – удельный тепловой поток $q_2 + q_3$. Разность температур на поверхности плавящегося и нерасплавленного слоев t_1 и температуры начала размягчения куска железорудного материала t_2 можно определить из уравнения:

$$t_1 - t_2 = q_2\delta/2\lambda, \quad (6.17)$$

откуда толщина размягченного слоя, м:

$$\delta = 2\lambda(t_1 - t_2)/q_2, \quad (6.18)$$

где λ – коэффициент теплопроводности, Дж/(м·с·К).

Как следует из уравнения (6.18), толщина размягченного слоя при постоянных теплофизических свойствах материала и при постоянных температурах на поверхности плавящегося и нерасплавленного слоев определяется только величиной удельного теплового потока, подведенного к нагреваемому слою: чем больше величина удельного теплового потока, тем меньше толщина размягченного слоя (при постоянном потреблении тепла на плавление).

Величина удельного теплового потока на границе плавящегося и размягченного слоев зависит от параметров нагрева и плавления, а также от толщины слоя плавления, т. е. от скорости перемещения фронта плавления. Скорость нагрева элементарного плавящегося слоя

$$v_1 = q_1 - q_2/(C_{усл}\gamma dS), \quad (6.19)$$

где $C_{усл}$ – условная теплоемкость плавящегося слоя с учетом открытой теплоты плавления, $C_{усл} = C + [\rho/(t_1 - t_{ср})]$; $t_{ср}$ – средняя температура плавящегося слоя, ρ – скрытая теплота плавления, Дж/кг; C – теплоемкость, Дж/(кг·К); γ – плотность материала, т/м^3.

Скорость нагрева оставшегося нерасплавленного слоя толщиной r

$$v_2 = (2\Phi + 2)q_2/\{[r - (S + \delta)]\gamma C\}, \quad (6.20)$$

где Φ – коэффициент формы куска (для шара $\Phi = 1/2$).

Величина удельного теплового потока, подведенного к нагревающемуся слою (q), обеспечивающая минимальную толщину размягченного слоя, достигается при $v_1 = v_2$. Продолжительность нагрева куска от начальной (t_0) до конечной температуры ($t_к$)

$$\tau = r\gamma C(t_к - t_0)/[(2\Phi + 2)q]. \quad (6.21)$$

С увеличением начальной температуры кусков железорудного материала по приходу его в зону плавления время нагрева сокращается, что приводит к увеличению скорости нагрева. В частности, для железорудных окатышей при температуре до 1173 К скорость нагрева нерасплавившегося слоя, т. е. скорость распространения тепла в слое, меньше скорости плавления. При 1173 К $v_1 = v_2$, а при > 1173 К $v_1 > v_2$.

Таким образом, для того чтобы толщина слоя размягченного материала была минимальной, необходимы большая скорость плавления и интенсивный теплообмен между газом и плавящимися кусками желе-

зорудного материала. Выполнение этих условий возможно при больших величинах удельного теплового потока и коэффициента теплоотдачи. При $q = 100 \div 450$ кДж/(м^2·с) толщина размягченного слоя составляет несколько миллиметров. Такой удельный тепловой поток и коэффициент теплоотдачи возможны при нагреве восстановительного газа в плазменном генераторе. Относительно небольшое количество газа (в газе отсутствует азот) и высокая его температура позволяют при небольшой удельной мощности плазматрона вносить в шахтный реактор большое количество тепла (до 8000 кДж/м^3 газа).

В доменной печи при относительно малом количестве тепла на единицу газа (2500 кДж/м^3) и относительно низкой его температуре коэффициент теплоотдачи значительно меньше. В результате изменение температур по высоте печи невелико, и зона, в которой железорудный материал находится в размягченном состоянии (разность температур от температуры плавления), распространяется по высоте на 0,5 м и больше. Вот почему работа доменной печи невозможна без кокса, который обеспечивает фильтрацию газа в зоне размягчения и плавления железорудных материалов. При нагреве газа в плазменном генераторе необходимый удельный тепловой поток и коэффициент теплоотдачи, обеспечивающие минимальную по высоте печи зону размягчения железорудных материалов, достигаются при определенной удельной мощности генератора.

В основу расчета мощности плазменного генератора положен тепловой баланс шахтной печи. Для выплавленной у сопла плазматрона полости критического объема, при котором возможно опускание железорудного материала заданной крупности, необходимо в зону плавления подать в единицу времени количество тепла $Q = Q' + O_{пот}$, где Q' – количество тепла, необходимое на нагрев материала от начальной температуры до температуры плавления, на плавление и нагрев расплава, Дж/с; $Q_{пот}$ – потери тепла с охлаждающей водой, через огнеупорную кладку и с отходящим из печи газом, Дж/с. Можно записать, что

$$Q' = q^{\min} F, \tag{6.22}$$

где q – минимально допустимый удельный тепловой поток, обеспечивающий плавление железорудных материалов и получение минимальной толщины размягченного слоя; F – площадь поверхности выплавленной полости, м^2.

При нагреве железорудного материала с начальной температурой $t_н$, необходимо иметь удельный тепловой поток, который обеспечивал бы условия, при которых $\nu_1 \geqslant \nu_2$, при неизменной температуре. В момент плавления температура поверхности равна температуре плавления $t_{пл}$. Тогда перепад температур между поверхностью и центром куска

$$\Delta t_1 = t_{пл} - t_н. \tag{6.23}$$

Зная размер куска железорудного материала (r – радиус) и теплофизические свойства, можно определить удельный тепловой поток ($q_{кр}$), который обеспечивает перепад температур Δt:

$$q_{кр} = 2\lambda\Delta t_1/r = 2\lambda(t_{пл} - t_н)/r, \tag{6.24}$$

где λ – коэффициент теплопроводности железорудного материала, Дж/(м·с·К).

Тепловой поток < $q_{кр}$ не сможет обеспечить нужного распределения температур в куске. Толщина куска, на которой $\Delta t_2 = \Delta t_{пл} - \Delta t_{разм}$, при $q_{кр}$ представляет собой максимально допустимую толщину размягченного слоя, м, т. е.:

$$\delta_{кр} = 2\lambda\Delta t_2/q_{кр}. \tag{6.25}$$

В зону плавления необходимо подвести такое количество тепла, чтобы даже при образовании выплавленной полости у сопла плазматрона с максимальной поверхностью удельный тепловой поток не был меньше $q_{кр}$. Площадь поверхности выплавленной полости $F = \pi n^2 d_к^2$ ($d_к$ – максимальный диаметр куска железорудных материалов). Подставив значения F и $q_{кр}$ в выражение (6.22), получим:

$$Q_1 = [2\lambda(t_{пл} - t_н)/r]\pi n^2 d_к^2. \tag{6.26}$$

Потери тепла, Дж/с,

$$Q_{пот} = C_в m_в(t_в^к - t_в^н) + m_г C_г t_г + \\ + (t_1 - t_2)\cdot f/\Sigma(\delta/\lambda + 1/\alpha), \tag{6.27}$$

где $C_в$ и $C_г$ – теплоемкости воды и колошникового газа; $m_в$ – расход воды на охлаждение; mг – выход колошникового газа; $t_в^н$ и $t_в^к$ – начальная и конечная температура охлаждающей воды; $t_г$ – температура колошникового газа; t_1 и t_2 – температура внутренней и наружной поверхности огнеупорной кладки; δ – толщина слоев материала, через которые теряется тепло; α – коэффициент теплопроводности футеровки и кожуха; λ – коэффициент теплопроводности при естественной конвекции; f – площадь поверхности, через которую теряется тепло.

Таким образом, минимальное количество тепла, необходимое на процесс, Дж/с,

$$Q_{min} = \frac{2\lambda(t_{пл} - t_н)}{r}\pi n^2 d_к^2 + C_в m_в(t_в^к - t_в^н) + \\ + m_г C_г t_г + \frac{t_1 - t_2}{\Sigma(\delta/\lambda) + (1/\alpha)} f. \tag{6.28}$$

Часть тепла $Q_г$ выделяется при неполном горении природного газа (плазмообразующий газ – природный газ и кислород), остальное тепло должно быть получено при нагреве газа в плазменном генераторе. Следовательно, минимальная мощность, Вт, плазматрона, обеспечивающая получение необходимого количества тепла, с учетом его КПД (η),

$$N_{min} = (Q_{min} - Q_г)/\eta. \qquad (6.29)$$

При заданной крупности железорудного материала и его теплофизических свойств производительность шахтной печи по расплаву, т/ч, при нагреве восстановительного газа в плазменном генераторе мощностью N_{min} определится как

$$P_{min} = \frac{2\lambda(t_{пл} - t_н)\pi n^2 d_к^2}{r[C_1(t_{пл} - t_н) + q_{уд}C_2(t_р - t_н)]}, \qquad (6.30)$$

где C_1 – теплоемкость железорудного материала, зависящая от вида материала и степени его восстановления до прихода в область плавления; C_2 – теплоемкость расплава; $q_{уд}$ – удельная теплота плавления материала; $t_р$ – температура расплава.

Задавая производительность шахтной печи, из уравнений (6.29) и (6.30) можно определить необходимую суммарную мощность, Вт, плазматронов:

$$N = \{P[C_1(t_{пл} - t_н) + q_{уд} + C_2(t_р - t_{пл})] + Q_{пот} - q_г\}\cdot(1/\eta), \qquad (6.31)$$

где P – заданная производительность.

6.7.4. Методы расчета шахтных плазменных печей

При осуществлении технологических процессов в шахтных печах важное значение имеет правильный выбор параметров шахты (диаметров, высоты, количества и размеров зон горения). Правильный выбор параметров печей определяет распределение газового потока по горизонтальным сечениям шахты, движение материалов, эффективность тепло- и массообмена.

Соотношение размеров профиля доменных печей определяется по известным эмпирическим формулам, а количество и протяженность зон горения – количеством и размерами воздушных фурм, параметрами комбинированного дутья. Малоактивная зона в центре печи с увеличением ее объема непрерывно возрастает. Даже при отсутствии в

центральной области доменной печи железорудных материалов увеличение малоактивной зоны ухудшает ее работу.

Особое значение приобретает выбор размеров шахтных печей, работающих в таком режиме, при котором в зоне плавления железорудных материалов твердая фаза (кокс) отсутствует. В процессе прямого получения железа, в котором тепло и восстановитель получают в плазменных генераторах, благодаря наличию больших удельных тепловых потоков, интенсивное плавление железорудных материалов происходит в локальных объемах присопловой области плазматронов. Зоны плавления в этом случае выполняют функции отверстий истечения. За зонами плавления и между ними плавления не происходит. Железорудные материалы, лежащие между зонами плавления и ближе к центру печи, подвергаются воздействию восстановительных газов и нагреву, размягчаются, образуя слипшуюся массу, и их движение невозможно. Процессы, связанные с восстановлением материалов и теплопереносом, неодинаково развиваются по горизонтальному сечению шахты. Лучших условий для восстановления материалов и теплопереноса можно достичь, когда горизонтальное сечение нижней части шихты максимально перекрыто зонами плавления. Это обеспечивается установкой такого числа плазменных генераторов, которое делает возможным касание зон плавления в горизонтальной плоскости.

Диаметр нижней части шахты (на уровне установки плазматронов) рассчитывается из условия достижения максимальной величины соотношения суммарной площади сечения зон плавления $\Sigma S_з$ к общей площади сечения нижней части шахты Sш. Суммарная площадь сечения зон плавления определяется не только числом плазматронов, но и их конструкцией и газоэлектрическими параметрами.

В связи с этим в каждом конкретном случае необходимо рассчитывать диаметр нижней части шахты с учетом касания отдельных зон плавления в горизонтальном сечении, что приведет к достижению максимальной величины $\Sigma S_з/S_ш$. Очевидно, что чем большее число зон плавления при их постоянных размерах необходимо разместить в шахте, тем меньше угол между горизонтальными осями соседних зон плавления, а следовательно, необходим больший диаметр нижней части шахты, и наоборот. При изменении и конструкции плазматрона, и газоэлектрических параметров его работы (количество плазматронов постоянное) конфигурация зоны плавления изменяется, что также должно сопровождаться увеличением или уменьшением диаметра нижней части шахты. Таким образом, решая геометрическую задачу относительно радиуса нижней части шахты, можно рассчитать ее диаметр, обеспечивающий максимальное значение $\Sigma S_з/S_ш$.

При расчете диаметра нижней части шахты должна учитываться и производительность агрегата, которая зависит от количества и газоэлектрических параметров плазматронов, что, в свою очередь, определяет размеры и форму зон плавления. Для заданной производительности агрегата по формуле можно определить суммарную мощность плазменных генераторов.

Зная минимальную допустимую удельную мощность, можно определить количество газа, необходимое для организации процессов плавления, восстановления и движения железорудных материалов в шахте:

$$G = \Sigma N / N_{уд}, \tag{6.32}$$

где G – количество газа, м^3/с; ΣN и $N_{уд}$ – суммарная и удельная мощность, Вт.

При выходе газа из зоны плавления через свод его скорость не должна превышать критическую, при которой для данной порозности железорудных материалов величина подъемной силы газового потока приводит к подвисанию материалов. Суммарная площадь горизонтального сечения зон плавления, м^2,

$$\Sigma S_з = G / W_{кр}, \tag{6.33}$$

где G – количество газа, проходящего через суммарное сечение зон плавления, с учетом его температуры, м^3/с; $W_{кр}$ – критическая скорость газа, м/с.

Для заданной крупности железорудного материала определяется необходимая площадь сечения одной зоны плавления, которая равна площади эллиптического отверстия, обеспечивающего свободное истирание шихты. Зная суммарную площадь сечения зон плавления и сечение одной зоны, можно определить число плазменных генераторов, которые необходимо установить в нижней части шахты:

$$i = \Sigma S_з / S \text{ или } i = G / (S W_{кр}). \tag{6.34}$$

Диаметр верхней части шахты должен быть определен из условия, при котором не превышается критическая скорость газа в верхней части шахты. Диаметр, м, верхней части шахты находится из уравнения

$$d = \sqrt{4G' / (\pi W'_{кр})}, \tag{6.35}$$

где $W'_{кр}$ – критическая скорость газа на свободном сечении в верхней части шахты, м/с; G' – количество газа, проходящего через верхнюю часть шахты, с учетом температуры газа, м^3 /с.

Угол наклона шахты определяется из соотношения диаметров и высоты шахты. Ниже приведены результаты расчетов горизонтальных

размеров шахтного плазменного реактора для прямого получения железа:

Производительность, т/сут	2000	3000	4000	5000
Оптимальное число плазменных генераторов при заданной форме зон плавления	16	16	16	16
Мощность одного плазменного генератора, МВт	2,45	3,68	4,90	6,13
Расход газов (природный газ и кислород) через один плазменный генератор, $м^3$/ч	391,7	587,5	783,3	972,2
Длина зон плавления, м	0,65	0,79	0,92	1,02
Ширина зон плавления, м	0,32	0,40	0,46	0,51
Диаметр нижней части шахты на уровне установки плазменных генераторов, м	2,38	2,90	3,35	3,75
Диаметр верхней части, м	2,19	2,69	3,10	3,46.

В расчете принято: работа реактора на железорудных окатышах размером 5–20 мм; температура окатышей, приходящих в зону плавления, 850 °С; степень использования газа, тепловые потери реактора, к.п.д. плазматронов соответственно 40, 20 и 75%; критическая скорость фильтрации газа через верхнюю часть шахты 56,9 м/с, нижнюю часть – 87,7 м/с; плотность газа соответственно 0,22 и 0,091 $кг/м^3$.

Особенности теплообмена в шахтных плазменных печах, вызванные большими удельными тепловыми потоками, интенсивной теплопередачей от газа к материалу в зонах плавления и большой скоростью плавления, приводят к резкому снижению температур по высоте шахты. Это обусловливает минимальные размеры зоны, в которой железорудные материалы находятся в размягченном состоянии, но, с другой стороны, приводит к тому, что в значительной по высоте части шахты температура относительно низкая.

В шахте должен быть выполнен основной объем восстановительной работы, что становится невозможным из-за малого времени пребывания материалов в шахте до момента их плавления и относительно низкой их температуры. Для увеличения скорости восстановления необходимо повысить температуру в шахте, на горизонтах, находящихся выше области плавления. Температура в шахте может быть повышена подачей в нее горячего восстановительного газа.

На рис. 6.44 показано изменение температуры газа по высоте шахты при подаче горячего восстановительного газа на различных горизонтах. При вдувании газа через фурмы $Ф_1$, расположенные на расстоянии *h* от оси плазматронов, изменение температуры по высоте шахты

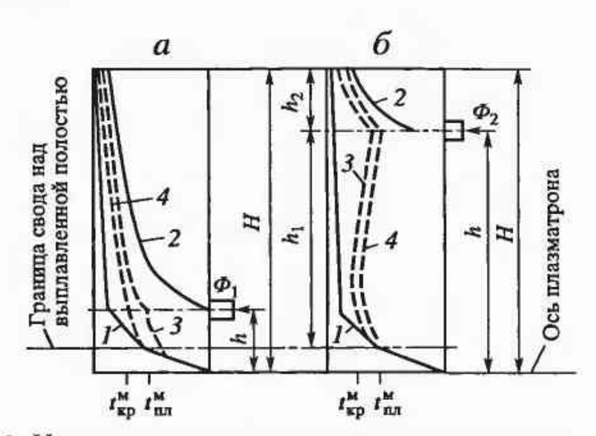


Рис. 6.44. Изменение температуры газа по высоте шахты:

а и *б* – при работе плазменных генераторов и подаче горячего газа через фурмы $Ф_1$ и $Ф_2$ соответственно; *1* – при работе только плазменных генераторов (остальные обозначения см. в тексте)

показывает (рис. 6.44, *а*, кривая *2*), что процесс теплообмена идет неравномерно: сначала интенсивно, а затем медленно.

Газовые потоки, истекающие из плазменных генераторов и фурм $Ф_1$, смешиваясь, образуют единый газовый поток со средней температурой. В зависимости от соотношения теплоемкости потока газа ($W_г$) и материала ($W_м$) конечная температура смеси будет различна. При $W_г = W_м$ и $W_г < W_м$ шихта, дойдя до уровня фурм $Ф_1$, не догреется до температуры ($t^м_{кр}$), при которой скорость распространения тепла в слое меньше скорости плавления. При $W_г > W_м$ температура материала в результате теплообмена достигнет температуры теплоносителя, и газ будет уходить из реактора с высокой температурой. Если температура газа выше температуры плавления материала, то материал начинает плавиться на уровне фурм $Ф_1$, что приведет к увеличению толщины слоя размягчения материалов, и движение материалов прекратится (рис. 6.45, *а*, кривая *3*), если же температура газового потока меньше критической температуры нагрева материала, то в этом случае температура шихты после теплообмена будет ниже, чем это позволяют условия движения материалов. При подводе дополнительного количества высоконагретого восстановительного газа через фурмы $Ф_1$ оптимальные условия теплообмена будут в случае, когда температура газового потока равна $t^м_{кр}$ (рис. 6.45, *а*, кривая *4*).

Однако при подводе горного газа через фурмы $Ф_2$ в любом рассмотренном случае не обеспечиваются необходимые условия тепломассопереноса, так как на значительном участке высоты шахты температура материалов низкая, и процессы восстановления при такой темпера-

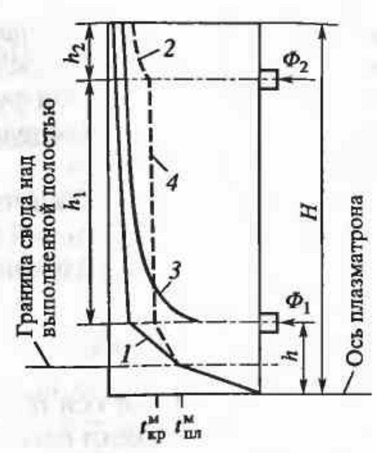


Рис. 6.45. Изменение температуры газа по высоте шахты при работе плазменных генераторов, одновременной подаче горячего газа через фурмы $Ф_1$ и $Ф_2$:

1 – при работе только плазменных генераторов (остальные обозначения в тексте)

туре идут медленно. При вдувании нагретого восстановительного газа через фурмы $Ф_2$, расположенные на расстоянии h от оси плазматрона, характер изменения температуры показывает, что в слое шихты высоты h_2 образуется зона интенсивного теплообмена (рис. 6.45, *б*, кривая *2*). В зависимости от соотношения теплоемкостей потоков материала и газа (после его смешения с газом, вытекающим из плазменных генераторов) температура материала, выходящего из области интенсивного теплообмена, может быть различной. При изменении высоты установки этого ряда фурм возможно добиться получения заданной температуры материалов.

Допустим, что материал, пройдя участок шахты высотой h_2, нагрелся до критической температуры $t^м_{кр}$, опускаясь ниже, он будет охлаждаться газом, истекающим из плазменных генераторов. На участке высоты шахты h_1 материал будет недостаточно нагрет, и скорость восстановления будет недостаточной (рис. 6.45, *б*, кривая *3*). Для повышения температуры в шихте необходимо увеличить высоту h_2 за счет уменьшения высоты h_1 либо увеличения обшей высоты шахты. Распределение температур в шахте для этого случая представлено на рис. 6.45, *б*, кривая *4*.

При одновременном вдувании нагретого восстановительного газа в фурмы, расположенные на горизонтах $Ф_1$ и $Ф_2$, на участке между ними создается изотермическая зона с заданной температурой, размер которой определяется взаимным расположением фурм, количеством и температурой подаваемого через них газа. Газ, подаваемый через фурмы $Ф_2$, обеспечивает нагрев железорудного материала от начальной до критической температуры ($t^м_{кр}$), а через фурмы $Ф_1$ – компенсирует потери тепла через кожух шахты и поддерживает постоянную температуру шихты от уровня фурм $Ф_2$ до зоны плавления. Условия теплообме-

на при подводе горячего восстановительного газа одновременно через фурмы $Ф_1$ и $Ф_2$ являются предпочтительными. При одновременном вдувании газа через оба ряда фурм достигаются оптимальные условия для протекания восстановительных процессов до начала плавления железорудных материалов.

Таким образом, для обеспечения максимальной степени восстановления в шахтной плазменной печи нагретый восстановительный газ должен истекать из плазменных генераторов и двух рядов фурм. Общая высота печи, м,

$$H = h + h_1 + h_2, \tag{6.36}$$

где h – расстояние от оси плазменных генераторов до первого ряда фурм; h_1 – расстояние от первого до второго ряда фурм; h_2 – расстояние от второго ряда фурм до верха шахты.

Горизонт расположения первого ряда фурм определяется достижением железорудными материалами критической температуры. При плавке железорудных окатышей расстояние от плазматронов до первого ряда фурм составляет 350–400 мм. Расстояние между первым и вторым рядами фурм определяется линейной скоростью движения железорудных материалов (ω) и временем нахождения материалов в объеме шахты между рядами фурм (τ). Время нахождения материалов между рядами фурм зависит от крупности и восстановимости железорудного материала, его металлизации при нагреве до критической температуры. Для агломерата и окатышей различной крупности и минералогического состава оно определено и имеется в справочной литературе.

Расстояние от второго ряда фурм до верха шахты определяется линейной скоростью движения материалов и временем нагрева материалов от начальной до критической температуры:

$$\tau = \frac{\ln\left(1 - \dfrac{t^{м}_{кр}}{t_{г}}\right) c_{м}\gamma_{м}(1-\varepsilon)}{-\alpha[(w_{м}/w_{г})-1]}, \tag{6.37}$$

где $t^{м}_{кр}$, $t_г$ – температура железорудного материала и средняя температура газа на уровне фурм второго ряда, °C; α – коэффициент теплопередачи, Дж/(м^2·с·К); $C_м$ – теплоемкость железорудного материала, кДж/(кг·К); $\gamma_м$ – насыпная плотность материала, кг/м^3; ε – порозность слоя материалов; $W_м$ и $W_г$ – теплоемкость потоков материала и газа, кДж/(с·К).

ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ В МЕТАЛЛУРГИИ

В последние годы все большее внимание уделяется проблеме использования атомной энергии в черной металлургии.

В 1985 году электрическая мощность атомных реакторов во всем мире достигала 250 млн кВт, а к 2000 г. атомные электростанции будут вырабатывать более 20 % мирового производства электроэнергии. Применение атомной энергии в черной металлургии представит большую свободу выбора места строительства металлургического завода и сократит транспортные издержки по перевозке топлива.

Первичным видом энергии атомного реактора является тепловая энергия, которая выделяется в результате расщепления ядер. Вторичная энергия – электрическая получается преобразованием тепла, выделяющегося в реакторе. Преобразование осуществляется при помощи охлаждающей среды и сопровождается потерями энергии (до 60 %).

В черной металлургии для комбинированного производства тепла и электроэнергии должны найти применение высокотемпературные газоохлаждаемые атомные реакторы. В качестве охладителя в таких реакторах используется гелий, конечная температура которого на выходе из реактора достигает 1050–1200 К. Повышение ее в промышленных реакторах до 1300–1500 К вполне осуществимо в ближайшие годы.

Тепло охладителя можно использовать для конверсии углеводородсодержащего топлива, нагретые продукты которой необходимы как для внедоменного восстановления железных руд с получением губчатого железа или металлизации железорудных окатышей и агломерата, так и для жидкофазного восстановления железных руд. Электрическая энергия при этом будет потребляться в первом случае для проплавки губчатого железа или металлизованных окатышей и агломерата в электрических печах, а во втором случае для питания плазменных генераторов.

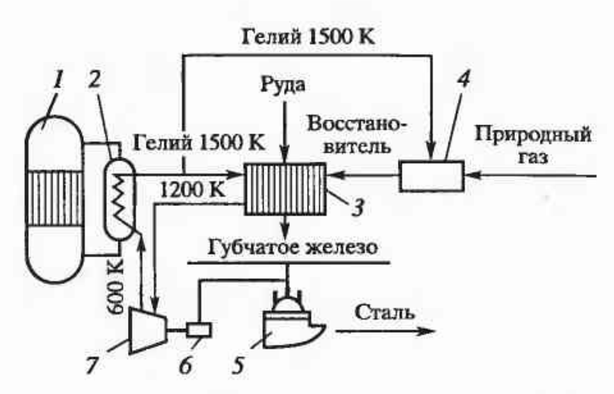


Рис. 7.1. Схема процесса прямого получения стали с использованием тепловой энергии и электроэнергии атомного реактора:

1 – атомный реактор (остальные обозначения см. в тексте)

На рис. 7.1 показана схема процесса прямого получения стали с использованием тепловой энергии атомного реактора для получения губчатого железа и электрической энергии для переплава губчатого железа в электрической печи.

Гелий в теплообменнике *2* нагревается до 1500 К и поступает для обогрева агрегата *3*, где железорудный материал восстанавливается, и реформера *4*, где конвертируется углеводородсодержащее топливо. Нагретый восстановительный газ подается в агрегат для металлизации железорудного материала *3*. Охлажденный до 1200 К гелий вращает газовую турбину *7* и генератор *6*, и, охлаждаясь до 600 К, снова поступает в теплообменник *2*. Металлизованный железорудный материал переплавляется в сталь в электропечи *5*, которая питается от генератора *6*.

Возможно использование отводящего тепла атомного реактора и в случае внедоменного получения железа с применением твердого восстановителя. В такой установке получение восстановительного газа из твердого топлива и восстановление железорудных материалов происходит в одном агрегате. Охладителем атомного ректора в этом случае также служит гелий. Гелий выходит из атомного реактора с температурой 1500 К и поступает в гелиевосвинцовый теплообменник, в котором жидкий свинец нагревается до 1300 К. Из теплообменника жидкий свинец поступает в восстановительный агрегат, в который загружается железорудный материал и твердое топливо. Из восстановительного агрегата жидкий свинец выходит с температурой 1100 К и снова направляется в теплообменник. Охлажденный в теплообменнике гелий поступает в газовую турбину, служащую приводом электрогенератора и гелиевых компрессоров, а затем в холодильник, и направляется

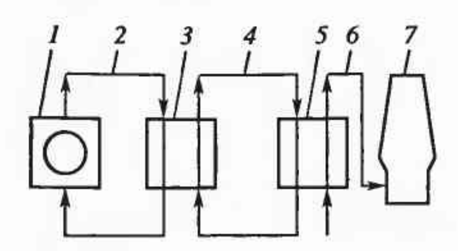


Рис. 7.2. Схема нагрева дутья при использовании тепла атомного реактора:
1 – атомный реактор; 2 – циркуляционный контур гелия; *3* – теплообмен «гелий – жидкий свинец»; *4* – циркуляционный контур жидкого свинца; *5* – теплообмен «свинец – воздух»; *6* – нагретый воздух; *7* – доменная печь

в атомный реактор в качестве охлаждающей среды. Полученное в восстановительном агрегате губчатое железо переплавляется в сталь.

Разработано несколько способов использования тепла атомных реакторов в доменном производстве. Для нагрева дутья можно использовать тепло атомного реактора с промежуточным теплообменным контуром (рис. 7.2). При этом охлаждающей средой атомного реактора служит гелий, покидающий реактор нагретым до 1500 К. Из реактора гелий поступает в промежуточный теплообменник *3*, где нагревается жидкий свинец, и снова возвращается в реактор *1*. Нагретый жидкий свинец направляется во второй теплообменник *5*, где он нагревает воздух, поступающий в доменную печь. Охлажденный свинец поступает в теплообменник *3*.

При вдувании в доменную печь горячих восстановительных газов, полученных из природного газа путем паровой или углекислотной конверсии, тепло атомного реактора используется для нагрева реформера и конвертированного газа.

Тепло атомных реакторов, работающих с высокой температурой охлаждающей среды, видимо, можно будет использовать также при агломерации железных руд, производстве окатышей и при коксовании угля.

ЛИТЕРАТУРА

Курунов И.Ф., Савчук Н.А. Состояние и перспективы бездоменной металлургии железа. М.: Черметинформация, 2002. 198 с.

Карабасов Ю.С., Чижикова В.М. Физикохимия восстановления железа из оксидов. М.: Металлургия, 1986. 200 с.

Юсфин Ю.С., Даньшин В.В., Пашков Н.Ф. и др. Теория металлизации железорудного сырья. М.: Металлургия, 1982. 256 с.

фон Богданди Л., Энгель Г.-Ю. Восстановление железных руд. М.: Металлургия, 1971. 520 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

МЕТАЛЛУРГИЯ ЖЕЛЕЗА



ISBN 978-5-94628-246-8
9 785946 282468



ИКЦ «АКАДЕМКНИГА»